

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

ISAAC MALALEL

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. S.
Licencié ès-Sciences

1^{ère} THÈSE - Étude de la déchlorhydratation des dérivés mono et bischlorométhyles - 9.10 du tetramethoxy - 2.3.6.7 dihydro-9.10 anthracene.

2^{ème} THÈSE - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 3 Février 1959, devant la Commission d'Examen

MM R. QUELET	Président
SOUCHAY	} Examineurs
DUBOIS	

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

ISAAC MALALEL

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. S.

Licencié ès-Sciences

1^{ère} THÈSE - Étude de la déchlorhydratation des dérivés mono et bischlorométhyles - 9.10 du tetramethoxy - 2.3.6.7 dihydro-9.10 anthracene.

2^{ème} THÈSE - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 3 Février 1959, devant la Commission d'Examen

MM. R. QUELET

Président

SOUCHAY

DUBOIS

} Examineurs

THÈSE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen J. PÉRÈS

G. JULIA T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	LUCAS T	Recherches physiques.
FOCH T	Mécanique physique et expérimentale.	A. THOMAS T	Biologie cellulaire.
DE BROGLIE T	Théories physiques.	ARNULF T	Optique appliquée.
PRENANT T	Anatomie et histologie comparées.	M. MORAND ... T	Enseignement de Physique.
PÉRÈS T	Mécanique des fluides et applications.	SOLEILLET T	Physique.
M. CURIE T	Physique (S.P.C.N.).	FORTIER T	Mécanique expérimentale des fluides.
BARRABE T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	DANJON T	Astronomie.
BOURCART T	Géographie physique et Géologie dynamique.	LAPORTE T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL T	Botanique.	JANET T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
GRASSÉ T	Evolution des êtres organisés.	PETIT T	Biologie maritime.
PRÉVOST T	Chimie organique.	QUENEY T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
BOULIGAND T	Application de l'analyse à la Géométrie.	GALLIEN T	Embryologie.
CHAUDRON T	Chimie appliquée.	EICHHORN T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
WYART T	Minéralogie.	DE CUGNAC T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
TEISSIER T	Zoologie.	Mlle CAUCHOIS. T	Chimie physique.
MANGENOT T	Biologie végétale.	THELLIER T	Physique du Globe.
P. AUGER T	Physique quantique et relativité.	L'HÉRITIER T	Génétique.
MONNIER T	Physiologie générale.	GRIVET T	Radioélectricité.
PIVETEAU T	Paléontologie.	PONCIN T	Mécanique générale.
ROCARD T	Physique (E.N.S.).	DUBREIL T	Arithmétique et théorie des nombres.
H. CARTAN T	Mathématiques (E.N.S.).	QUÉLET T	Chimie organique.
LAFFITTE T	Chimie générale.	CAGNIARD T	Géophysique appliquée.
FAVARD T	Géométrie supérieure.	CHAMPETIER .. T	Chimie macromoléculaire.
COULOMB T	Physique du Globe.	CUVILLIER T	Micropaléontologie.
Mlle COUSIN .. T	Biologie animale (S.P.C.N.).	JUNG T	Pétrographie.
CHRÉTIEN T	Chimie minérale.	TRILLAT T	Microscopie et diffraction électronique.
P. DRACH T	Zoologie.	WIEMANN T	Chimie organique et structurale.
KASTLER T	Physique (E.N.S.).	JACQUINOT T	Spectroscopie et physique céleste.
EPHRUSSI T	Génétique.	VASSY T	Physique de l'atmosphère.
WURMSER T	Biologie physico-chimique.	DESTOUCHES ... T	Théories physiques.
RIVIÈRE T	Géologie (S.P.C.N.).	M. PRUVOST ... T	Géologie.
GAUTHERET T	Biologie végétale (P.C.B.).	AMIEL T	Chimie générale (P.C.B.).
		HOCART T	Minéralogie.

J.-P. MATHIEU .	T	Physique (P.C.B.).	BRUSSET	Chimie minérale.
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).	M. LÉVY	Physique théorique.
MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).	Mme CHAIX ...	Chimie biologique.
CHOQUET	T	Calcul différentiel et intégral.	Mme HUREL-PY	Biologie végétale (P.C.B.).
FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).	PIAUX	Chimie (P.C.B.).
GUINIER	T	Physique des solides.	BRUN	Mécanique expérimentale des fluides.
JOST	T	Physiologie comparée.	LEDERER	T Chimie des substances organiques naturelles.
FORTET	T	Calcul des probabilités.	Mme DUBREIL..	T Mathématiques.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.	Mme LELONG ..	T Mathématiques (E.N.S.).
CHOUARD	T	Physiologie végétale.	BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.).
MALAVARD	T	Aviation.	COTTE	T Physique (M.P.C.).
BRELOT	T	Calcul différentiel.	J.-E. DUBOIS ..	T Chimie (S.P.C.N.).
NORMANT	T	Chimie organique.	LAMOTTE	Zoologie (E.N.S.).
BÉNARD	T	Chimie minérale.	André MICHEL .	T Chimie (S.P.C.N.).
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).	OLMER	T Energétique général.
DUGUE	T	Statistiques mathématiques.	ROUAULT	T Physique générale.
GÉLOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).	GAUTHIER	T Mécanique appliquée.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.	BARCHEWITZ ..	Chimie physique.
ULRICH	T	Physiologie végétale.	BROSSEL	Physique atomique.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.	BUSER	Biologie animale (P.C.B.).
KIRRMANN	T	Théories chimiques.	CAMUS	Biologie végétale (P.C.B.).
CHADEFAUD	T	Botanique.	CASTAING	Physique générale.
DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).	CURIEN	Minéralogie et cristallographie.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie générale.	MOYSE	Physiologie végétale.
SALEM	T	Mathématiques générales.	NOIROT	Evolution des êtres organisés.
LELONG	T	Mathématiques générales.	PANNETIER	Chimie (S.P.C.N.).
DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.	POSSOMPES	Biologie animale (P.C.B.).
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.	PULLMANN	Chimie théorique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).	TEILLAC	Physique nucléaire et Radioactivité.
GLANGEAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.	TONNELAT	Biologie physico-chimique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).	VILLE	Econométrie.
PISOT	T	Calcul des probabilités.	WILLEMART ...	Chimie (P.C.B.).
E. ROCH	T	Géologie.	DODÉ	T Chimie.
SCHATZMANN ..		Astrophysique.	FREYMANN	T Physique (S.P.C.N.).
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	GUINOCHE T ...	T Biologie végétale (Orsay).
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	ROLLET	T Chimie (P.C.B.).
LENNUIER		Physique (M.G.P.).	Mlle JOSIEN ...	T Chimie (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ROUTHIER		Géologie appliquée.	ARNOULT	T Physique (Orsay).
Mme TONNELAT	T	Théories physiques.	CHAPELLE	T Physique (P.C.B.).
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	DELANGE	T Mathématiques (Orsay).
SOUCHAY	T	Chimie générale.	DENY	T Mathématiques (Orsay).
AIGRAIN	T	Electrotechnique.	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides.
			G. LUCAS	T Géologie.

A mon Maître,

Monsieur le Professeur Raymond QUELET

de la Faculté des Sciences
de l'Université de Paris.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique II de l'Université de Paris, sous la direction de Monsieur le Professeur QUELET.

Je prie Monsieur le Professeur QUELET de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde reconnaissance pour la direction qu'il a donnée à mes recherches et pour l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné.

Qu'il me soit permis de remercier également MM. les Professeurs DUBOIS et SOUCHAY de l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie de mon jury.

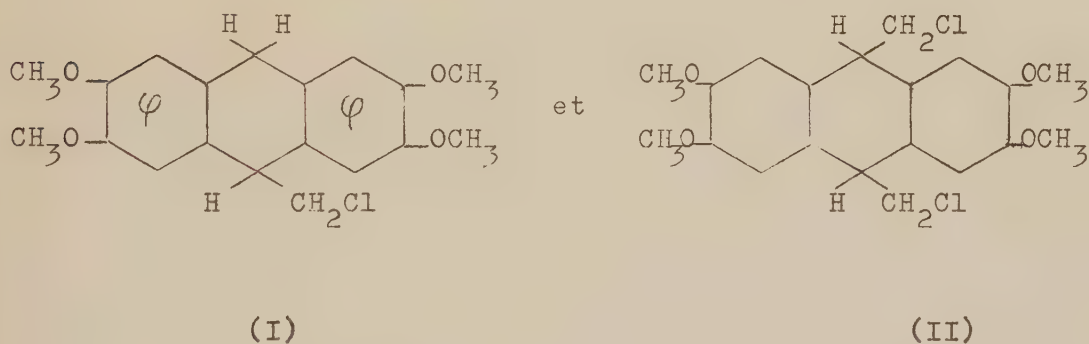
Je remercie M. René DURAND, Assistant à la Faculté des Sciences, des conseils qu'il m'a donnés.

Je remercie également M. DORME, Analyste, de l'obligeance et du soin qu'il a apportés à faire mes analyses.

Je ne saurais enfin oublier l'amitié dont mes camarades de laboratoire m'ont entouré, qu'ils trouvent ici l'expression de ma sympathie.

I N T R O D U C T I O N

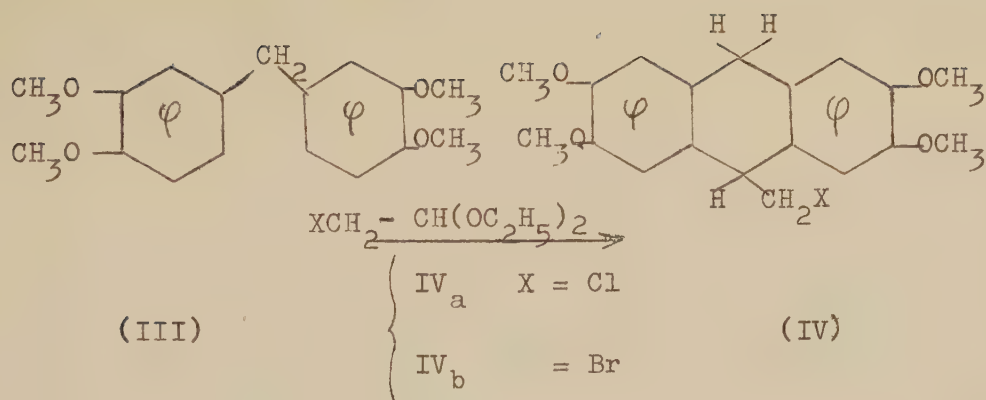
Nous nous sommes assigné comme but principal de notre travail la synthèse des dérivés mono et bis halogéno-méthylés du tétraméthoxy -2.3.6.7. dihydro -9.10 anthracène :



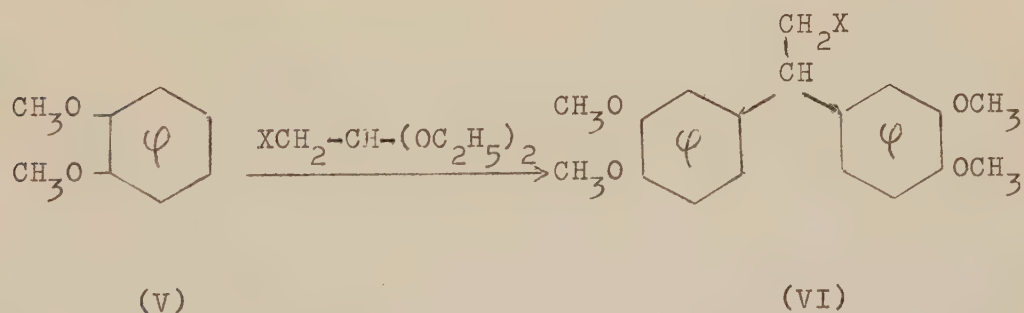
en vue d'étudier systématiquement les différents produits qu'ils sont susceptibles d'engendrer lorsqu'on les soumet dans diverses conditions à l'action des réactifs de déshydrohalogénéation.

Partant du vératrole, deux voies d'accès apparaissent a priori praticables pour aboutir aux dérivés méso monohalogéno-méthylés du tétraméthoxy -2.3.6.7. dihydroanthracène.

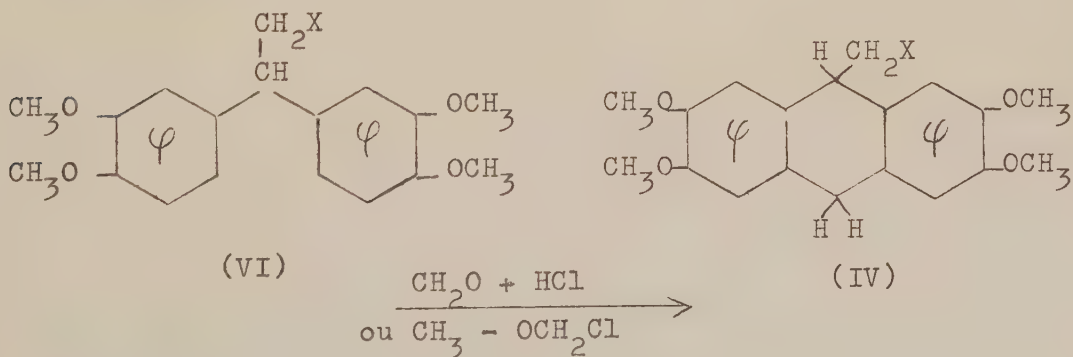
La première consiste à passer par l'intermédiaire du tétraméthoxy -3.4.3'.4' diphénylméthane en utilisant la mobilité des hydrogènes 6 et 6'. On pouvait espérer réaliser la cyclisation conduisant aux produits cherchés en condensant avec les aldéhydes chloro et bromo acétiques ou avec leurs acétals ou l'oxyde d'éthyle α - (3 - dihalogéné.



Dans la deuxième, on transforme d'abord le vératrole en α -halogénométhyl tétraméthoxy -3.4.3'.4' diphénylméthane,



lesquels paraissaient susceptibles d'être condensés avec l'éther chlorométhyllique ou le méthanal pour donner les dérivés dihydro-anthracéniques :

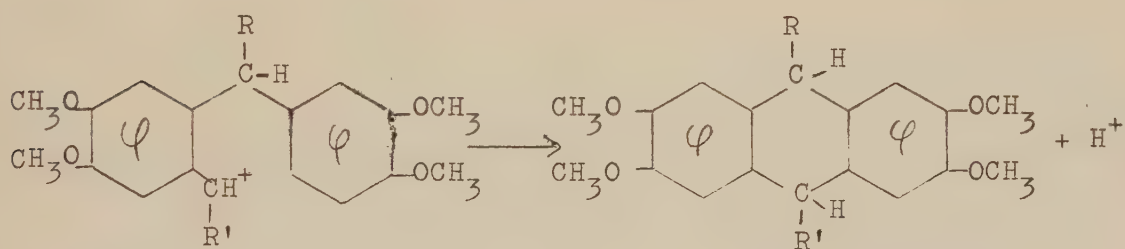


Pour nos essais de chlorométhylation, nous nous sommes inspiré des méthodes de SOMMELET (1) et de BLANC (2) (3).

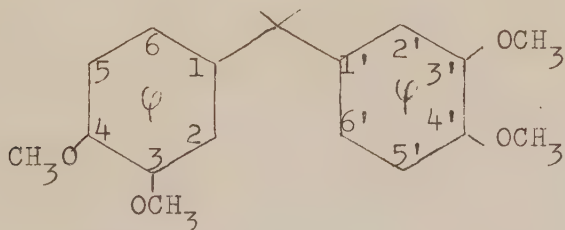
En fait, aucune de ces méthodes ne nous a conduit au résultat espéré. Dans tous les cas, nous avons abouti à des produits de condensation fort complexes résultant de réactions s'effec-

tuant entre plusieurs molécules du composé diphénylméthanique et se présentant, soit sous forme de liquides visqueux incristallisables, soit à l'état de poudres amorphes.

Une observation analogue est signalée par DREYFUSS (4). On peut l'expliquer par des considérations d'ordre stéréochimique. La cyclisation du dérivé du diphénylméthane en dérivé du dihydro-anthracène par condensation avec un composé aldéhydique suppose comme premier stade l'apparition d'un ion carbénium qui doit avoir la configuration suivante :



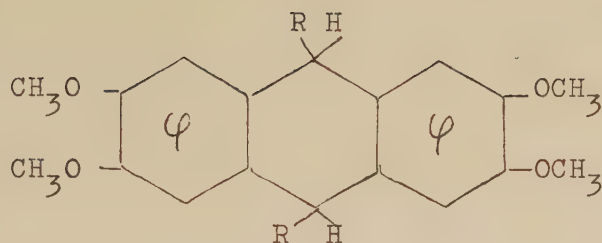
Or, il est vraisemblable que dans la molécule du dérivé diphénylméthanique les carbones 6 et 6' correspondant à la plus forte densité électronique, auraient tendance à se repousser, ce qui donnerait la configuration suivante :



favorable à la formation de macromolécules.

Pour la synthèse des dérivés bis halogéno-méthylés du tétraméthoxy -2.3.6.7 dihydro -9.10 anthracène, nous nous sommes inspiré des travaux effectués par ROBINSON (5), CARRE (5), MULLER (6) et DREYFUSS (4).

En milieu acide acétique et sulfurique, les aldéhydes réagissent sur le vératrole pour donner un composé de formule générale suivante :

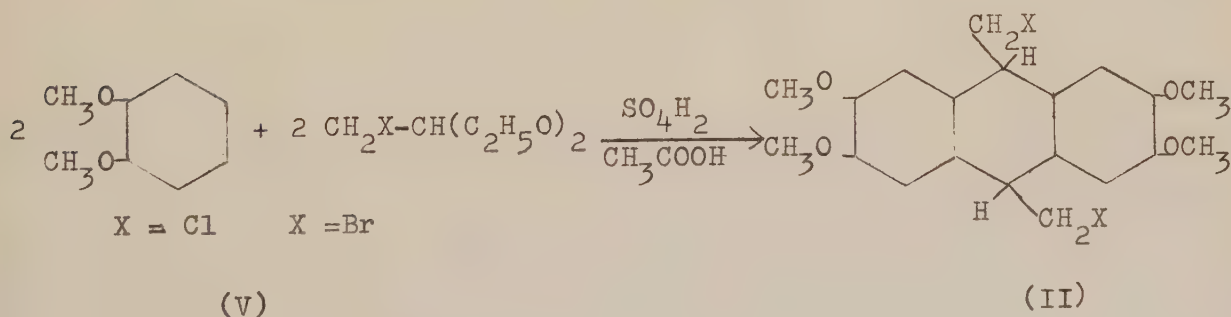


ROBINSON, CARRE, en utilisant l'aldéhyde formique ont obtenu le tétraméthoxy -2.3.6.7.dihydro 9.10. anthracène. Dans ce cas là : $R = H$.

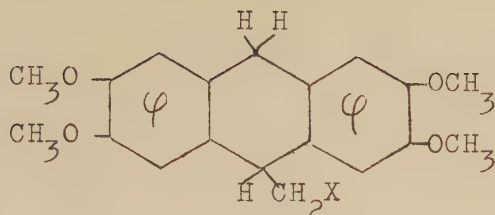
MULLER a fait réagir l'acétaldéhyde, le propanaldéhyde, ici $R = CH_3$, $R = C_2H_5$.

DREYFUSS a obtenu le dérivé α -monochlorométhyl du tétraméthoxy -3.4.3'.4' diphenyl méthane en faisant réagir une molécule de chlorocétal-diéthylique avec deux molécules de vétratole.

En modifiant les conditions de cette dernière méthode, nous avons réussi à obtenir les dérivés bischlorométhylés et bis-bromométhylés -9.10. du tétraméthoxy -2.3.6.7. dihydro -9.10 anthracène. Ces résultats ont été obtenus en utilisant des quantités équimoléculaires de vétratole et d'halogéno-acétal :



Il y a toujours formation d'une proportion notable de composés plus condensés et d'autre part on observe un phénomène inattendu qui conduit par élimination d'un radical CH_2X à la formation des dérivés mésomonohalogéno-méthylés du tétraméthoxy dihydro-anthracène :



X = Cl

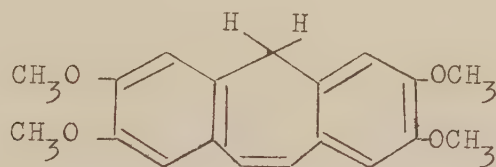
X = Br

(IV)

La structure anthracénique de ces composés a été vérifiée par l'étude de leurs produits de réduction et d'oxydation.

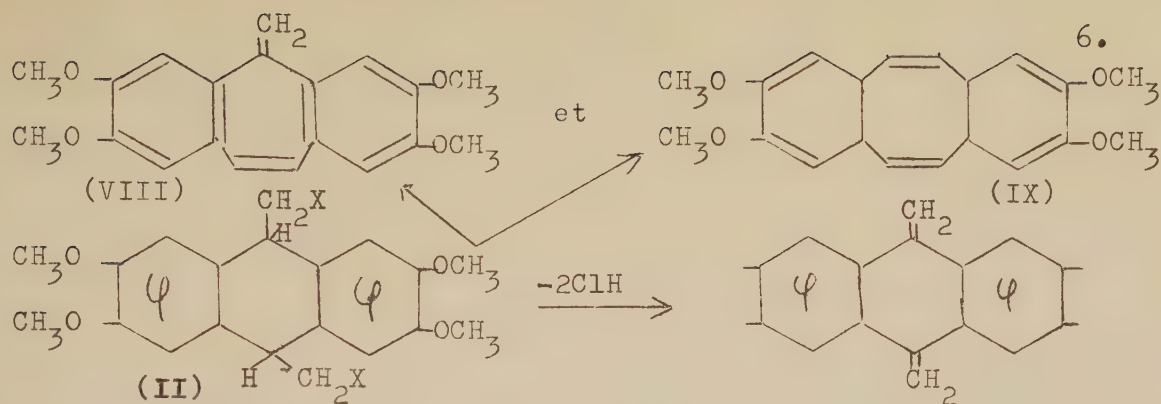
Nous nous sommes attaché plus spécialement à l'étude des réactions de déshydrohalogénéation de ces composés.

En effet, des travaux récents (8) nous indiquent que par déshydrohalogénéation, il se produit dans certains cas une extension de cycle. Par déshydrohalogénéation du dérivé IV on pouvait espérer obtenir à côté du produit normal qui est le méthylène -9 tétraméthoxy -2.3.6.7. dihydro -9.10 anthracène, le produit transposé de formule VII ou tétraméthoxy 2.3.7.8 dibenzo (a-d) cycloheptatriène.



(VII)

et de même par déshydrohalogénéation du dérivé symétrique II il apparaissait possible d'obtenir en plus du produit formé par dé-chlorhydratation normale (bisméthylène -9.10. tétra-méthoxy -2.3.6.7 dihydro -9.10. anthracène) les composés VIII et IX résultant respectivement d'une simple et d'une double transposition.



En fait, nous n'avons pas isolé le produit diméthylénique normal, mais un produit à haut point de fusion qui semble être un de ses polymères. De même en utilisant comme agents de déshydrohalogénéation des homologues de la pyridine nous n'avons pas pu isoler les composés VIII et IX.

L'exposé des résultats obtenus a été divisé en deux parties:

PREMIERE PARTIE :

Recherches sur le tétraméthoxy -3.4.3'.4'. diphénylméthane et ses dérivés α halogénométhylés. Essais de synthèse des monohalogéno méthyl-9, tétraméthoxy -2.3.6.7. dihydro -9.10. anthracène.

Chapitre I - Essais de cyclisation du tétraméthoxy -3.4.3'.4'. diphényl méthane par condensation avec les dérivés monohalogénés de l'éthanal, les halogéno-acétals et l'oxyde d'éthyle α - β dibromé.

Chapitre II - Préparation et propriétés de l' α -chlorométhyl et de l' α -bromométhyl tétraméthoxy -3.4.3'.4'. diphényl méthane, leur condensation avec le méthanal et l'éther chlorométhylque.

DEUXIEME PARTIE :

Chapitre I - Synthèse directe des monochlorométhyle, monobromométhyle 9, et des bis chlorométhyl et bis bromométhyl -9.10., tétraméthoxy -2.3.6.7., dihydro -9.10., anthracène et étude de leurs propriétés.

Chapitre II - Etude de la déchlorhydratation du monochlorométhyle 9 et du bis chlorométhyl -9.10., tétraméthoxy -2.3.6.7. dihydro -9.10. anthracène.

PREMIERE PARTIE

Recherches sur le tétraméthoxy -3.4.3'.4'. diphenyl méthane et ses dérivés α -halogénométhylés. Essais de synthèse des monohalogénométhyl -9 tétraméthoxy -2.3.6.7. dihydro -9.10 anthracène.

CHAPITRE II

PREPARATION DU TETRAMETHOXY -3.4.3'.4' , DIPHENYL-METHANE

Le tétraméthoxy -3.4.3'.4', diphenylméthane a été obtenu pour la première fois par ROBINSON (5) en 1915 par réduction chimique de la tétraméthoxybenzophénone par le sodium et l'alcool.

D'autres auteurs l'ont préparé par différentes voies : SABATIER (9) et MURAT par réduction catalytique directe de la tétraméthoxybenzophénone par l'hydrogène à 300 sous pression normale et nickel. IPATIEFF (10) par l'hydrogène sous haute pression avec l'oxyde de nickel.

La réduction chimique de la tétraméthoxy-benzophénone a été effectuée par les réducteurs les plus variés : le zinc en poudre (11), le zinc et l'acide sulfurique (12), l'acide iodhydrique (13) et l'acide acétique, le phosphore rouge (14), le sodium et l'alcool (15).

Ce tétraméthoxydiphenyl méthane a été préparé également par Antonio ARCOLES et Giacomo La MARCA (16) par méthylation du diméthoxy -3.3' dihydroxy -4.4' diphenyl méthane, obtenu lui-même par condensation du méthanal avec le carbonate de gaïacol.

Enfin, ANGLADE et R. QUELET (17) l'ont obtenu par réduc-

tion catalytique du dibromo -6.6', tétraméthoxy -3.4.3'.4'.
diphényl méthane.

On pouvait espérer l'obtenir directement par condensation du formol sur le vétratole. Mais ROBINSON (5) l'a essayé et il a toujours obtenu le tétraméthoxydihydro-anthracène.

Le tétraméthoxy-benzophénone n'étant pas un produit commercial courant, nous avons choisi la méthode qui nous a donné finalement les meilleurs résultats, c'est une variante de celle qui fut utilisée par ANGLADE et R. QUELET et qui consiste à réduire le dibromo-tétraméthoxy-diphénylméthane par le zinc en présence de potasse alcoolique.

Voici les stades successifs que nous avons suivis :

1° - Bromuration du vétratole.

2° - Condensation du bromovétratole avec le formol.

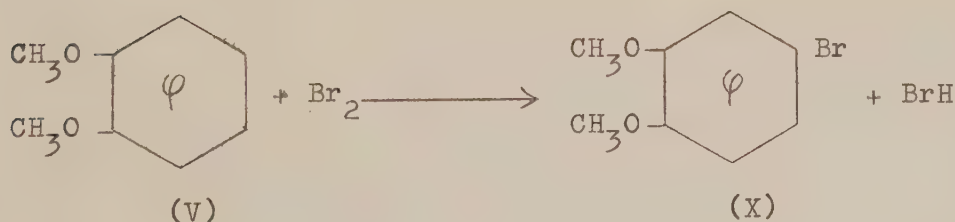
3° - Réduction du dibromo-tétraméthoxy diphényl-méthane.

Les auteurs ont préparé le bromovétratole suivant ces deux techniques :

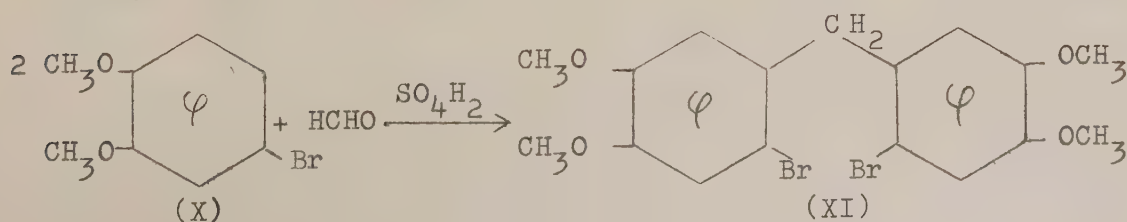
MOUREU (18) par diazotation de l'amino -4 diméthoxy 1,2 benzène, puis son attaque par l'acide bromhydrique aqueux en présence de cuivre.

GASPARI et MOUREU (19) par bromuration directe du vétratole en milieu acétique.

Nous avons utilisé cette dernière méthode :



Sous l'action de l'acide sulfurique concentré, l'aldéhyde formique donne la réaction suivante :

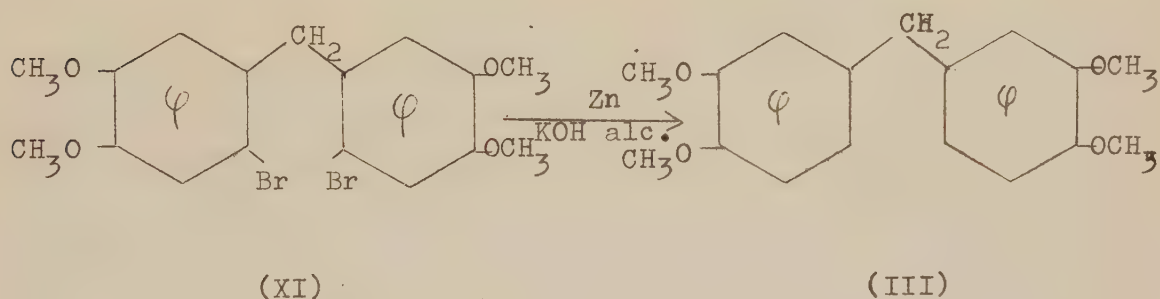


Dans la littérature, plusieurs techniques de réduction des dérivés bromés aromatiques ont été décrites. Parmi les méthodes les plus importantes qui ont retenu notre attention, nous citons celles-ci :

1) Hydrogénation catalytique (20).

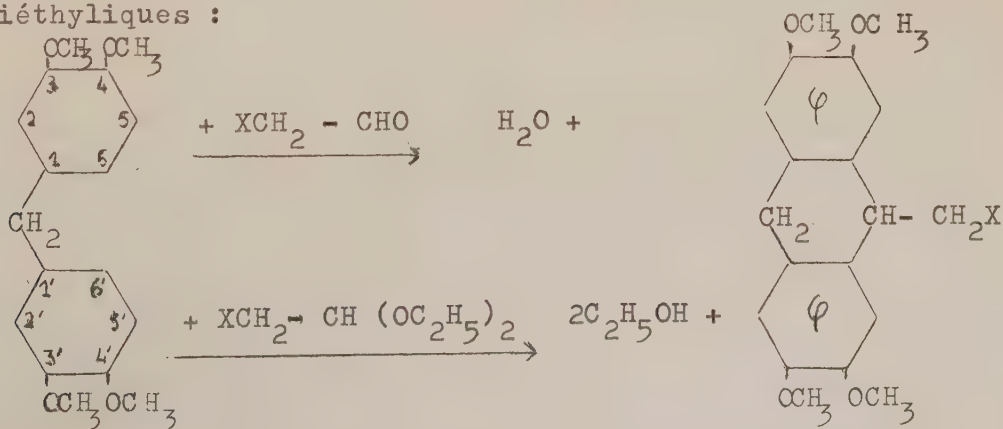
2) Action de l'hydrogène naissant par sodium + alcool (15) ou par le zinc + acide acétique (11).

Mais nous avons choisi la méthode la plus pratique et qui consiste en une réduction par le zinc en poudre en présence de potasse alcoolique :



Essais de cyclisation du tétraméthoxy -3.4.3'.4'. diphenyl méthane par condensation avec les dérivés monohalogénés de l'éthanal, les halogéno-acétals et l'oxyde d'éthyle α - β dibromé.

Etant donné que dans le tétraméthoxy -3.4.3'.4' diphenyl-méthane les hydrogènes 6 et 6' possèdent encore une mobilité relativement grande, il apparaît possible a priori de passer de ce composé aux mésohalogénométhyl dihydroanthracènes correspondants par condensation avec les aldéhydes chloro ou bromo acétiques ou leurs acétals diéthyliques :



Ces réactions, en effet, s'effectuent facilement avec les éthers-oxydes dérivant des phénols simples ou avec le vétratrole (voir plus loin) pour donner avec de bons rendements les α -halogéno polyalcoxydiphényl méthane correspondants. On les réalise en opérant en milieu acétique sous l'action de SO_4H_2 concentré ou sous l'action combinée de l'acide chlorhydrique et du chlorure de zinc.

Dans le cas présent, tous les essais effectués nous ont fourni des produits résineux polycondensés desquels nous n'avons pas réussi à isoler le dérivé dihydroanthracénique.

Pour essayer d'obtenir le dérivé bromométhylé (IVb), nous avons tenté une autre série d'essais en utilisant l'action de l'oxyde d'éthyle α - β dibromé. R. QUELET et CALCAGNI (21) ont montré que ce dérivé dibromé se condense sur le noyau des éthers-oxydes phénoliques, en milieu acétique, pour donner les composés α - β dibromo éthylés correspondants :

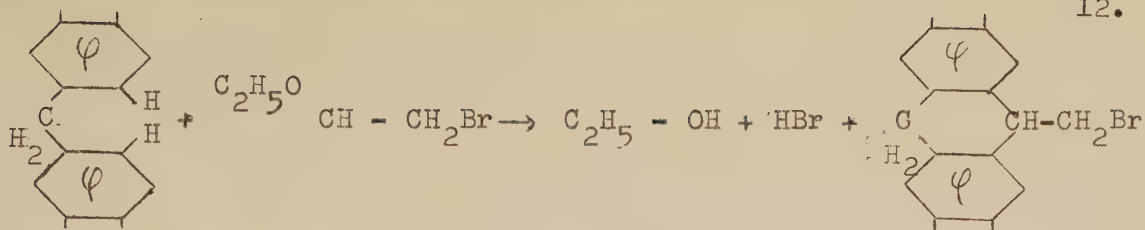


Par analogie avec ce qui se passe avec les éthers chlorométhylés qui en milieu sulfurique ou en présence de chlorure de zinc donnent avec les éthers oxydes phénoliques les α -chloro polyalcoxydiphénylméthane (réaction sur 2 molécules d'éther-oxyde), on pouvait penser réaliser la transformation :



qui fournit les mêmes produits que les condensations précédentes effectuées avec l'aldéhyde bromoacétique ou son acétal.

Avec le tétraméthoxy -3.4.3'.4'. diphényl méthane et l'oxyde d'éthyle dibromé en opérant en présence de SO_4H_2 ou de $\text{ClH} + \text{Cl}_2\text{Zn}$, on pouvait espérer obtenir la réaction :



En fait, nous avons bien observé une condensation mais elle conduit, comme dans les cas précédents, à des produits résineux incristallisables, amorphes, dûs à des condensations faisant intervenir plusieurs molécules de diphénylméthane.

PARTIE EXPERIMENTALE.

A/- ESSAIS DE SYNTHÈSE DIRECTE DU TETRAMETHOXY-3.4.3'.4'. DIPHENYLMETHANE (III).

Dans un ballon de 500 cm³ muni d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à brome, on introduit :

- vétratole : 28 g (0,2 mol.),
- acide acétique : 50 cm³,
- formol à 30 % : 10 cm³ (0,1 mol.).

Le mélange est maintenu entre 0° et + 5° C par un bain de glace.

En agitant, on verse lentement une solution de :

- acide sulfurique 66° Bé : 50 cm³
- acide acétique : 50 cm³

La solution prend une couleur rouge violacé. A la fin de l'introduction, on agite encore deux heures à 0°, + 5°. Puis on verse dans 500 cm³ d'eau glacée. On essore et lave à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche à l'étuve à 60°. On obtient le tétraméthoxy-dihydro-anthracène. Rt = 80 % F. = 227°.

Action de ClH sur le mélange vétratole + formol en présence d'éther de pétrole.

Dans un ballon on introduit :

- vératrole : 28 g (0,2 mol.),
- aldéhyde formique à 30 % : 10 g (0,1 mol.)
- éther de pétrole : 250 cm³.

Le récipient est refroidi par un courant d'eau, l'agitation mécanique assure un bon brassage pendant le passage d'un rapide courant de gaz chlorhydrique anhydre de manière que la température se maintienne au voisinage de 20°. La durée de barbotage du gaz chlorhydrique est de 5 heures. Après saturation, le mélange est traité par glace et éther afin d'extraire le produit désiré, puis on décante. La solution éthérée est lavée à l'eau, puis avec une solution de soude à 10 %, puis enfin à l'eau jusqu'à neutralité (pH : 7). Après décantation, on sèche rapidement sur sulfate de soude neutre et anhydre. On chasse l'éther par chauffage au bain marie. Le produit brut obtenu est recristallisé par dissolution au reflux dans l'alcool éthylique absolu en quantité suffisante. On filtre à chaud. On refroidit à -10° durant 5 heures. On essore sur buchner. On lave avec le minimum d'alcool glacé. On sèche à l'étuve à 60°. Poids obtenu : 18 g Rt : 60 %. Nous n'avons pas obtenu le tétraméthoxy-diphénylméthane mais le tétraméthoxy-dihydro-anthracène de p. de fusion : 227-228°.

Condensation de l'oxyde de méthyle chloré sur le vératrole.

Dans un ballon muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on introduit un mélange de :

vératrole	28 g (0,2 mol.)
chlorure de zinc fondu	10 g
éther	200 cm ³

Le ballon est refroidi extérieurement par un bain de glace et de sel. Sous agitation et à 15°, on verse goutte à goutte:

éther chlorométhyle	
fraîchement distillé	25 g

La durée de l'introduction est de 30 minutes. A la fin de l'introduction, on poursuit l'agitation durant deux heures à 15°. Puis on laisse au repos quelques heures. On verse dans un grand

excès d'eau glacée. On extrait à l'éther. Les solutions étherées sont lavées à l'eau à neutralité, puis séchées sur sulfate de soude. On filtre. On distille l'éther au bain-marie. Le produit brut obtenu est recristallisé dans l'alcool. Nous avons obtenu un rendement de 50 %, soit 15 grammes de tétraméthoxy-dihydro anthracène ayant un P.F. de 227°.

Préparation du dibromo -6.6' tétraméthoxy -3.4.3'.4' diphényl méthane (XI).

Le bromovératrole a été préparé en suivant la technique décrite par GASPARI et MOUREU (19), par bromuration directe du vératrole en milieu acide acétique.

Essais effectués : pour la préparation du composé (XI) nous avons effectué plusieurs essais en milieu acétique en vue d'améliorer le rendement de la réaction. La température a été le premier facteur que nous avons fait varier. Nous avons utilisé les températures suivantes : 20° c, 10° c, 0° c, -10° c, -20° c. On a constaté que les rendements et la qualité du produit s'améliorent à froid. A cette basse température, la durée de la réaction étant trop longue, nous avons été amené à procéder par une autre voie. Voici les deux techniques de préparation que nous avons mises au point :

1) En milieu acétique.

Dans un ballon de 250 cm³ à 3 tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre à alcool et d'une ampoule à brome, on place :

- bromovératrole 43 g (0,2 mol.)
- trioxyméthylène 3 g (0,1 mol.)
- acide acétique 50 cm³

Le ballon est refroidi extérieurement par un bain de glace, sel et méthanol. En agitant à -10°, -15°, on verse goutte à goutte par l'ampoule à brome une solution de :

- acide sulfurique concentré pur 66° Bé..... 20 g
- acide acétique..... 30 g

Durée de l'introduction : 30 minutes. A la fin de l'addition on poursuit l'agitation à -10° . Il y a une prise en masse. On essore sur buchner, on lave abondamment à l'eau jusqu'à pH : 7. Le produit brut obtenu est recristallisé par dissolution dans 5 volumes d'alcool au reflux. On filtre. On laisse au repos une nuit. On essore, on lave avec le minimum d'alcool. On sèche sous vide. Nous avons obtenu 22 g de tétraméthoxy-dibromo-diphénylméthane ayant un point de fusion de 99° - 100° , avec un rendement de 55 %.

2) En milieu sulfurique.

Dans un ballon de 100 cm³ muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre à alcool, on place :

- bromovératrole bidistillé : 43 g (0,2 mol.)
- acide sulfurique à 70 % : 34 g

Le ballon est refroidi extérieurement par un bain de glace, sel et méthanal. En agitant à -10° , -15° , on verse goutte à goutte : - aldéhyde formique en solution à 40 % : 10 cm³.

Durée de l'addition : 10 minutes environ. A la fin de l'addition on poursuit l'agitation à -10° , -15° pendant 2 heures. Au fur et à mesure de la réaction, on observe une prise en masse. On laisse au repos 24 heures à -10° . On essore. On lave abondamment à l'eau jusqu'à neutralité (pH : 7). Le produit brut de la réaction est purifié par recristallisation dans 5 volumes d'alcool. Nous avons obtenu 31 g de tétraméthoxydibromo-diphénylméthane ayant un point de fusion de 99° - 100° avec un rendement de 70 %. Pour obtenir le produit étalon pur nous avons recristallisé 3 fois dans l'alcool et 1 fois dans l'acétate d'éthyle. Le tétraméthoxy-dibromo-diphénylméthane se présente sous forme de cristaux quadratiques, incolores, brillants, ayant un point de fusion de 100° .

Réduction du dibromo -6.6' tétraméthoxy -3.4.3'.4' diphénylméthane.

Dans un ballon de 500 cm³ à 2 tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit :

- tétraméthoxy-dibromo-diphénylméthane..... 25 g
- alcool 250 cm³
- eau distillée 20 cm³
- potasse pure en pastilles..... 20 g

En agitant au reflux, on introduit en pluie 10 g de zinc en poudre en 20 minutes environ. Ensuite on poursuit l'agitation et le reflux pendant une heure. On filtre à chaud. On ramène à la température ambiante et on verse dans un litre d'eau glacée distillée et en agitant. On lave à l'eau à neutralité. Le produit brut obtenu est dissous dans 7 volumes d'alcool au reflux. On filtre. On laisse au repos une nuit à -10°. On essore. On lave avec le minimum d'alcool glacé. Nous avons obtenu le tétraméthoxy-diphénylméthane ayant un point de fusion de 70°-71° avec un rendement de 50 %.

Nous l'avons oxydé par le bichromate de soude en milieu acétique, nous avons obtenu la tétraméthoxy-benzophénone dont le point de fusion est : 144°-145°. Ceci prouve la structure chimique de notre composé. Nous sommes revenu au tétraméthoxy-diphénylméthane par action de l'hydrogène naissant (sodium + alcool) sur la tétraméthoxy-benzophénone.

Essais de condensation du dibromo -1.2 éthoxyéthane avec le tétraméthoxy-diphénylméthane.

L'oxyde d'éthyle dibromé a été préparé par la méthode consistant à traiter par le brome à froid l'oxyde d'éthyle α - chloré (22) (23).

1) En milieu acétique.

Nous avons opéré à froid à des températures de 0° à -20°

et de 0° à $+20^{\circ}$ c, l'acide sulfurique concentré étant utilisé comme agent déshydratant. Le mélange réactionnel a été précipité puis extrait. Nous avons obtenu un résidu résineux coloré.

2) En milieu étheré.

Nous avons utilisé un courant de gaz chlorhydrique sec. Le résultat a été négatif.

Préparation du chloroacétal diéthylique et du bromoacétal diéthylique.

Nous avons suivi la technique décrite par FREUNDLER (24).

Essais de condensation du chloroacétal, du bromoacétal diéthylique avec le tétraméthoxy-diphénylméthane.

1) En milieu acétique.

En présence d'acide sulfurique concentré, après un certain contact à différentes températures de -20° à $+20^{\circ}$ c. Le produit isolé était une résine colorée qui n'a pas cristallisé.

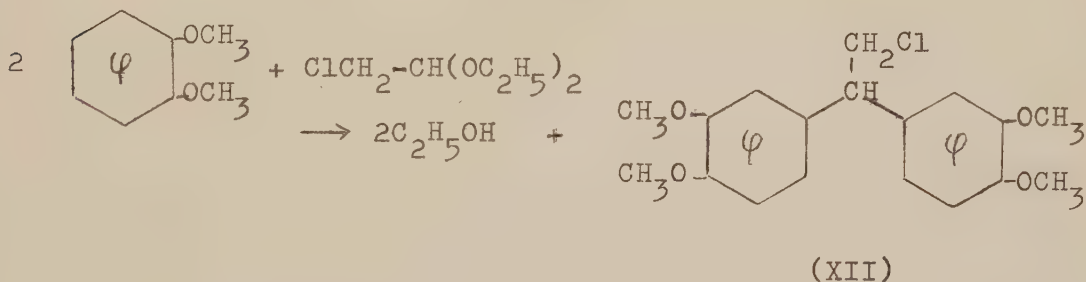
2) En milieu étheré.

En présence de chlorure de zinc fondu et de gaz HCl, nous avons obtenu une poudre amorphe, très colorée, n'ayant pas de point de fusion.

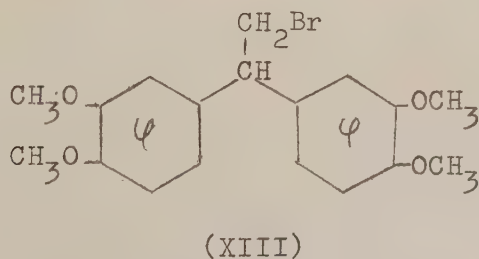
CHAPITRE II

PREPARATION ET PROPRIETES DE L' α -CHLOROMETHYL ET DE L' α -BROMOMETHYL TETRAMETHOXY -3.4.3'.4'. DIPHENYL METHANE, LEUR CONDENSATION AVEC LE METHANAL ET L'ETHER CHLOROMETHYLIQUE (28)

L' α -chlorométhyl tétraméthoxy -3.4.3'.4'. diphenyl méthane (XIII) a été obtenu par DREYFUSS (4) par condensation en milieu sulfurique du chloroacétal diéthylique sur le vétratrole:

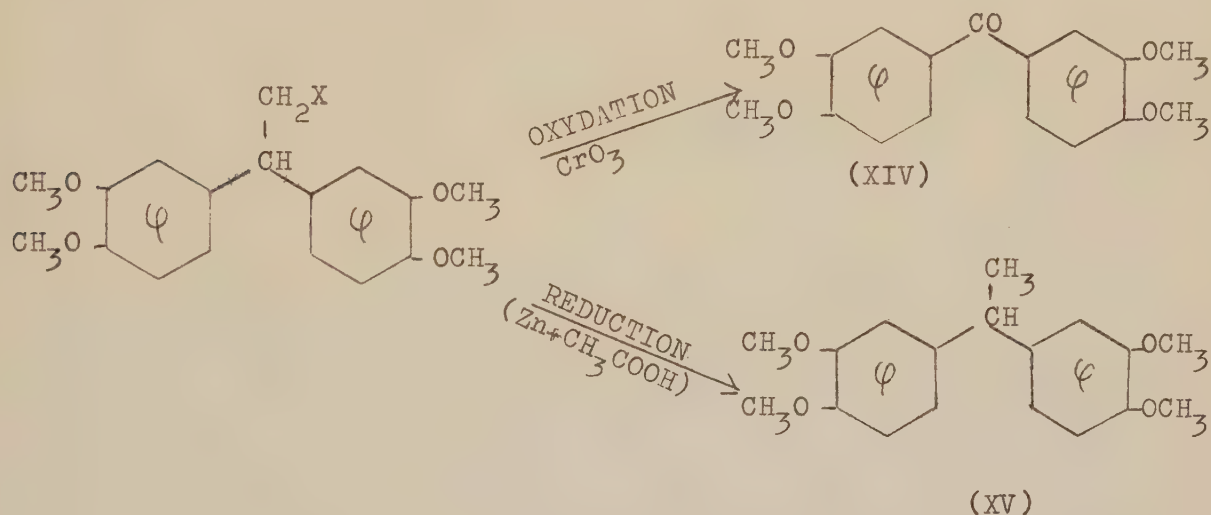


Nous avons repris cette réaction qui nous a fourni avec un rendement de 70 % le dérivé (XII). D'autre part, en l'effectuant avec le Bromoacétal diéthylique, nous avons obtenu le dérivé α -bromométhylé du tétraméthoxy diphenyl méthane (XIII).



La structure des composés halogéno-méthylés précédents est vérifiée par le fait que leur oxydation chromique fournit avec des rendements de l'ordre de 80 % la tétraméthoxy -3.4.3'.4'. benzophénone (XIV) composé déjà connu F. 145° (25).

Nous avons pu, d'autre part, effectuer leur réduction en les traitant par le zinc et l'acide acétique qui nous a conduit au gem-bis (diméthoxy -3.4. phényl) éthane (XVI).



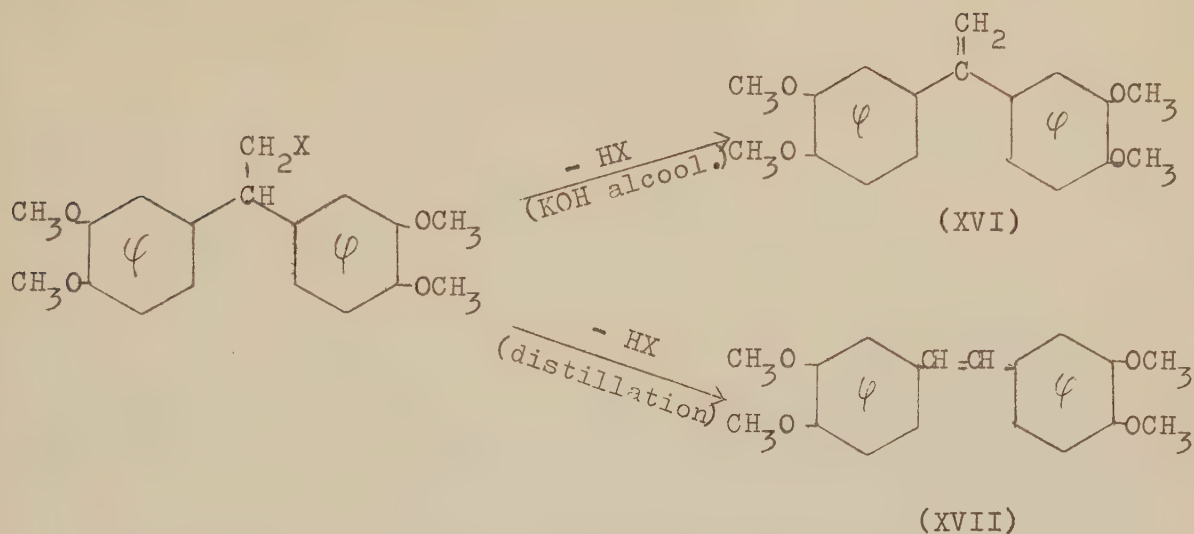
En ce qui concerne la déshydrohalogénéation, on sait qu'il est possible, en partant des diaryl 1-I chloro -2 éthane, d'obtenir à volonté soit le gem-diaryl éthylène qui est le produit normal de la réaction, soit le stilbène correspondant qui prend naissance à la suite d'une transposition du type rétropinacolique signalée pour la première fois en 1874 (39).

La réaction normale s'effectue par action de la potasse alcoolique (à t. < 100° c.) et elle a permis à DREYFUSS d'obtenir ainsi la gem-bis (diméthoxy -3.4. phényl éthylène) (XVI) à partir du chlorure (XII).

La transposition conduisant au stilbène s'effectue lorsque la déshydrohalogénéation est réalisée à température plus élevée soit par chauffage avec une base pyridinique, soit par action de la chaleur seule au cours de la distillation du produit sous pression réduite.

Dans le cas présent, par chauffage du produit (XIII)

nous avons obtenu avec des rendements de 90 % le tétraméthoxy-3.4.3'.4'. stilbène (XVIII).



Espérant obtenir les γ -monohalogénométhyl tétraméthoxy-2.3.6.7 dihydro 9.10 anthracène (formule IV), nous avons étudié la condensation dans diverses conditions du chloro et du bromo tétraméthoxy gem-diphényl éthane (XII et XIII) avec l'aldéhyde formique et avec l'éther chlorométhylque. Malheureusement, comme dans le cas de la condensation des dérivés de l'aldéhyde chloroacétique sur le tétraméthoxy diphényl méthane, la cyclisation envisagée ne s'effectue pas, ou du moins ne donne pas des rendements suffisants pour qu'il soit possible de séparer le produit attendu des résines qui se forment en grande quantité.

Partie expérimentale.

Préparation de l' α -chlorométhyl tétraméthoxy -3.4.3'.4' diphényl méthane (XII).

1) Condensation du vératrole avec le chloroacétal diéthylique.

Dans un ballon de 250 cm³ à 2 tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on introduit :

- vératrole28g (0,1mol.)
- chloroacétal diéthylique fraîchement distillé.....15,2 g
- acide acétique50 cm³

Le ballon est refroidi extérieurement par un bain de glace et sel. Sous agitation et à 0°, $\pm$ 3°, on verse lentement une solution de :

- acide sulfurique concentré 66° Bé.....75 cm³
- acide acétique.....75 cm³

Durant l'introduction de cette solution, la température du mélange réactionnel a tendance à monter, à ce moment, il faut refroidir. Durant la réaction, le mélange réactionnel prend une teinte rosée. A la fin de l'addition, on poursuit l'agitation à 0°, $\pm$ 3°. Ensuite, on laisse au repos une nuit à 15°. La solution prend une teinte rouge vin. On verse dans un grand excès d'eau glacée. Une gomme précipite. Elle est extraite à l'éther par 5 fois 200 cm³. Les solutions étherées sont réunies et lavées à l'eau 2 fois par 50 cm³, puis avec une solution de bicarbonate de soude à 5 %, puis à l'eau à neutralité avec 5 fois 50 cm³. On chasse l'éther sous pression ordinaire. On obtient un résidu gommeux. Ce résidu est soumis à un entraînement à la vapeur durant une heure. Il se produit une cristallisation. On laisse au repos une nuit. On essore sur buchner. On lave à l'eau. On obtient un produit brut légèrement jaune.

Recristallisation : le produit brut ainsi obtenu est dissous dans 3 volumes d'alcool éthylique absolu au reflux. On filtre. Le filtrat est refroidi 2 heures à -10°. On essore. On lave avec le minimum d'alcool glacé. On sèche sous vide. Poids obtenu : 24 g. Rendement : 70 %.

Le dérivé chlorométhylé du tétraméthoxy-diphénylméthane est un solide cristallisé blanc ayant un point de fusion de 84°. Le produit étalon a été obtenu par 3 recristallisations successives dans l'alcool et 1 recristallisation dans l'acétate d'éthyle.

Analyse : ($C_{18}H_{21}O_4Cl$)

Calculé % C : 64,19 H : 6,24 Cl : 10,54

Trouvé % C : 64,10 H : 6,16 Cl : 10,5

Cl : 10,9

2) Condensation du vératrole avec le bromoacétal diéthylique : préparation de l' α -bromo méthyl tétraméthoxy -3.4.3'.4'. diphényl méthane (XIII).

Dans un ballon de 250 cm³, muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on introduit :

- vératrole : 28 g (0,1 mol.)
- bromoacétal diéthylique fraîchement distillé : 20 g.
- acide acétique : 50 cm³.

Le ballon est refroidi extérieurement par un bain de glace et sel. Sous agitation à 0°, $\pm$ 3°, on verse lentement en une heure environ une solution de :

- acide sulfurique concentré 66° Bé : 75 cm³
- acide acétique : 75 cm³

Durant l'introduction de cette solution, la température du mélange réactionnel a tendance à monter ; à ce moment, il faut refroidir. Durant la réaction, le mélange réactionnel prend une teinte rosée. A la fin de l'addition, on poursuit l'agitation 2 heures à 0°, $\pm$ 3°. Ensuite, on laisse au repos une nuit à 15°. La solution prend une teinte rouge vin. On verse dans un grand excès d'eau glacée sous agitation. On maintient cette agitation 2 heures à 0°. Le produit cristallise. On essore et on lave abondamment à l'eau jusqu'à neutralité. Le produit brut est séché en étuve ventilée à 40° à poids constant.

Purification : le produit brut est dissous dans une quantité suffisante d'alcool au reflux. On filtre à chaud. Sous une agitation la solution alcoolique est refroidie à 0°. Il se produit une abondante cristallisation. On laisse au repos une nuit.

On essore. On lave le produit par empâtages avec le minimum d'alcool glacé. On essore bien. On sèche à 40-50° à poids constant.

Poids obtenu : 31 g Rendement : 80 %

Le dérivé bromométhylé du tétraméthoxy-diphénylméthane cristallise. C'est un produit parfaitement blanc ayant un point de fusion de 92°-93°.

Le produit étalon a été obtenu par cristallisations successives dans l'alcool, puis dans l'acétate d'éthyle.

Analyse : (C₁₈H₂₁O₄Br)

Calculé %	C : 56,68	H : 5,51	Br : 20,92
	C : 56,5	H : 5,4	Br : 20,8
			21

Oxydation des dérivés monohalogénométhylés du tétraméthoxy-diphénylméthane.

Dans un ballon de 500 cm³ à 2 tubulures muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre, on introduit :

- le dérivé chloro ou bromométhylé
du tétraméthoxy-diphénylméthane : 30 g
- bichromate de potassium : 100 g
- acide acétique : 200 cm³

Sous agitation, ce mélange est porté progressivement au reflux en 1/2 heure environ. La réaction d'oxydation est exothermique. Au début, il faut prendre des précautions. La solution devient verdâtre. On poursuit l'agitation au reflux pendant 1/2 heure. Ensuite, on refroidit à 20° et on laisse au repos 2 heures à température ambiante. Cette solution acétique est versée sous bonne agitation dans un grand excès d'eau glacée. Il se produit une précipitation abondante. On laisse au repos une nuit. On essore sur buchner et on lave abondamment à l'eau distillée à neutralité. Le produit brut ainsi obtenu est séché à l'étuve à poids constant. Après purification par cristallisation dans l'alcool, on l'obtient sous forme d'aiguilles jaune orangé F. 145°, R 80 %.

Analyse : ($C_{17}H_{18}O_5$)

Calculé % C : 67,55 H : 5,94

Trouvé % C : 67,6 H : 5,99

Réduction des composés monohalogénométhylés du tétraméthoxy-diphénylméthane, passage au gem-bis (diméthoxy -3.4. phényl éthane)(XV).

Dans un ballon de 250 cm³ à 3 tubulures muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit :

- le dérivé chloro ou bromo-méthylé
du tétraméthoxy-diphénylméthane : 25 g
- acide acétique : 100 cm³

Sous agitation, ce mélange est porté à 70°. On obtient la dissolution totale, à ce moment, on ajoute peu à peu en pluie :

- zinc en poudre : 25 g

La durée de l'introduction du zinc est de 30 minutes environ. A la fin de l'addition, on poursuit l'agitation une heure à 70°. Puis on essore à chaud sur buchner. On lave le zinc non attaqué par de l'acide acétique chaud. La solution acétique est ramenée à température ambiante de 20°. On verse dans un grand excès d'eau distillée glacée. On laisse au repos une nuit. On essore. On lave abondamment à l'eau distillée à neutralité. Le produit brut est séché en étuve à 40° c. On purifie par recristallisation dans l'alcool : cristaux blancs F. : 72°, Rdt. 60 %.

Analyse : ($C_{18}H_{22}O_4$)

Calculé % C : 71,52 H : 7,48

Trouvé % C : 71,3 H : 7,3

 C : 71,4 H : 7,5

Par oxydation chromique en milieu acétique du tétraméthoxydiphényléthane, nous avons obtenu la tétraméthoxy-

benzophénone ayant un point de fusion de 145° .

Déshydrohalogénéation des composés α -monohalogéno-
méthylés du tétraméthoxy -3.4.3'.4' diphénylméthane.

1) Préparation du gem bis (diméthoxy -3.4. phényl)
éthylène (XVI).

Dans un ballon de 250 cm^3 à 3 tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit :

- dérivé monochloro ou monobromo-
méthylé du tétraméthoxy-diphénylméthane..... : 30 g
- alcool : 150 g
- potasse pure en pastilles : 15 g
- eau distillée : 15 cm^3

Ce mélange est porté au reflux sous agitation au bain-marie. La durée totale de reflux est de 3 heures. Ensuite, sous agitation, on refroidit à -10° pendant 3 heures. On essore, on lave à l'eau jusqu'à neutralité, c'est-à-dire jusqu'à la fin du bromure ou chlorure suivant le cas. Le produit brut est séché à l'étuve à 50° .

Purification : Le produit brut est dissous dans l'alcool éthylique au reflux. On introduit 5 % de noir végétal. On agite 30 minutes au reflux. On essore. On lave le noir par empâtages avec de l'alcool chaud. La solution alcoolique limpide est refroidie à 0° et laissée au repos 2 heures. On essore. On lave avec le minimum d'alcool glacé. On sèche à l'étuve. (Rdt. 60 %) Après recristallisation dans l'alcool, le tétraméthoxy-diphényléthylène se présente sous forme de paillettes blanches brillantes ayant un point de fusion de 100° .

Analyses : ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$)

Calculé % :	C : 72	H : 6,66
Trouvé % :	C : 71,7	H : 6,5
	C : 71,8	H : 6,6

Par oxydation chronique du tétraméthoxy-diphényléthylène, nous avons obtenu la tétraméthoxy-benzophénone dont le point de fusion est de 145°.

2) Préparation du tétraméthoxy -3.4.3'.4'. stilbène (XVII).

Nous avons appliqué la technique mise au point par R. QUELET. Sous pression réduite, et par action de la chaleur, l' α -chlorométhyl-tétraméthoxy-diphénylméthane perd une molécule d'HCl et il en résulte la création d'une double liaison avec transposition rétropinacologique.

Dans un ballon à distiller, on introduit 5 g du dérivé chlorométhylé du tétraméthoxy-diphénylméthane.

Après avoir abaissé la pression à l'intérieur de l'appareil jusqu'au voisinage de 5 mm de Hg, on chauffe au bain d'huile. On observe le départ d'HCl après 30 minutes de chauffage. On obtient la tétraméthoxystilbène, composé cristallisé blanc ayant un point de fusion de 99°-100° c. C'est un dérivé connu et décrit dans la littérature (26). Le rendement de la réaction est de 90 %.

Condensation de l'aldéhyde formique et de l'éther chlorométhylé (28) sur les dérivés α -monohalogéno-méthylés du tétraméthoxy diphényl méthane.

a) En milieu étheré en opérant à froid au voisinage de 0° c. en présence de chlorure de zinc, l'éther chlorométhylé se condense, mais le produit obtenu est résineux.

b) En milieu étheré en opérant dans les mêmes conditions mais avec de l'aldéhyde formique, nous obtenons aussi un produit résineux très coloré et très soluble dans l'alcool.

Pour rechercher le produit attendu, nous avons eu recours à la chromatographie.

Le produit brut de la réaction a été dissous dans l'éther de pétrole. Une fois la solution passée, on procède au lavage avec différents solvants jusqu'à l'élution complète.

Nous avons employé : éther de pétrole, benzène, éther, mélange alcool 20 % + éther 80 %, l'alcool. Nous avons recueilli

des portions de 25 cm^3 et nous avons chassé les solvants respectifs par distillation. Mais nos efforts ont été vains. Nous avons obtenu des produits solides amorphes se décomposant à chaud et n'ayant pas de point de fusion défini.

a) Action du formol.

1) en milieu sulfurique + acide acétique : dans ce cas là, nous avons obtenu un produit résineux coloré,

2) en milieu sulfurique à 70 % : même résultat obtenu.

b) Action du trioxyméthylène.

1) en milieu acétique + acide sulfurique concentré,

2) en milieu sulfurique à 70 %.

Ces deux essais ont été négatifs.

Nous avons fait varier la durée de la réaction et la température, malgré tous nos efforts nous n'avons pas réussi. Nous avons essayé avec le fluorure de bore en milieu acétique.

Mais là aussi nos efforts ont été vains.

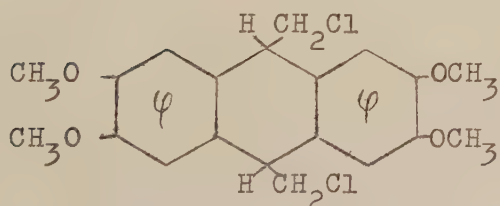
Dans tous les cas, nous avons obtenu des produits amorphes dûs à des condensations macromoléculaires.

DEUXIEME PARTIE

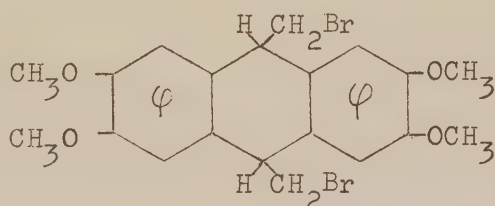
CHAPITRE I

SYNTHESE DIRECTE DES DERIVES MONO ET BIS HALOGENOMETHYLES DU
TETRAMETHOXY -2.3.6.7. DIHYDRO -9.10, ANTHRACENE ET ETUDE DE
LEURS PROPRIETES.

Par condensation en milieu acéto-sulfurique du vératrole, avec le chloro puis le bromoacétal, nous avons pu réaliser la synthèse des bis chlorométhyl et bis bromométhyl -9.10 dihydro -9.10 tétraméthoxy -2.3.6.7 anthracènes. (II et XVIII)



(II)

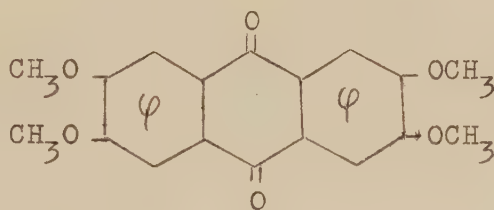


(XVIII)

Ces résultats ont été obtenus en utilisant des quantités équimoléculaires de vératrole et d'halogéno-acétal. Le rendement de cette réaction est faible en premier jet, soit 20 %.

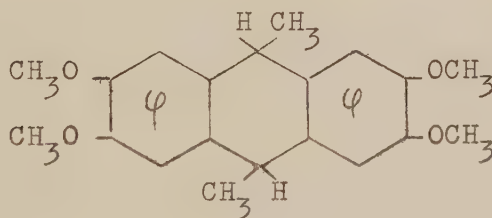
Nous nous sommes inspiré des méthodes décrites par DREYFUSS (4) et MULLER (6) qui ont préparé des dérivés analogues au tétraméthoxy-dihydro-anthracène.

Pour prouver la structure anthracénique de ces nouveaux composés, nous les avons oxydés par le bichromate de soude en milieu acétique et obtenu la tétraméthoxy -2.3.6.7 anthraquinone qui est un composé connu (30).



(XIX)

Par réduction par le zinc et l'acide acétique, les dérivés dihalogénométhylés donnent avec un rendement de 80 % le diméthyl -9.10 tétraméthoxy -2.3.6.7 dihydro -9.10 anthracène.

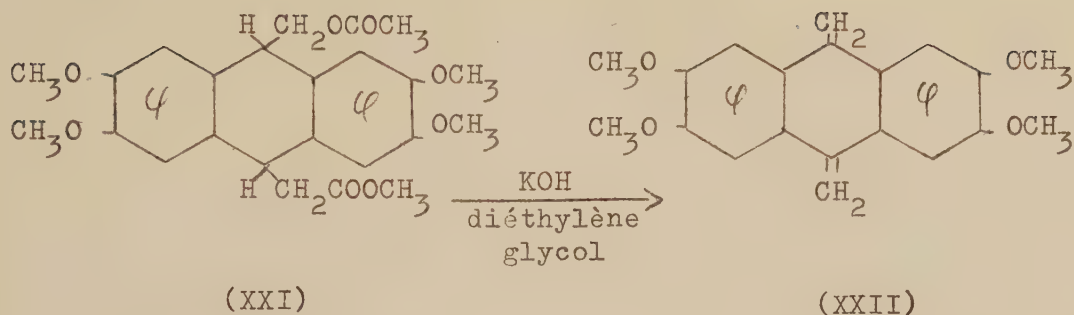


(XX)

La déshydrohalogénéation par action de la potasse hydroalcoolique des dérivés II et XVIII donne un produit ayant un point de fusion très élevé mais gardant toujours une structure anthracénique.

Par action de l'acétate de soude anhydre, en milieu diméthylformamide à 60° C, sur les dérivés II et XVIII, nous avons obtenu le diacétate du glycol correspondant ; ce dernier chauffé avec la potasse dans le diéthylène glycol ne donne pas le diméthylol -9.10 tétraméthoxy dihydroanthracène attendu, mais son produit de déshydratation : le diméthylène -9.10 tétra-

méthoxy -2.3.6.7 anthracène (XXII)



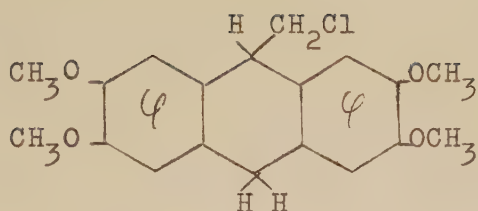
Nous avons vérifié la structure attribuée à XXII par ozonolyse ; nous avons obtenu la tétraméthoxy anthraquinone et du formol identifié par le réactif de Schief.

Les doubles liaisons du dérivé XXII sont actives ; à froid en milieu tétrachlorure de carbone, il y a absorption de brome.

En partant du dérivé XXI, nous avons essayé d'obtenir le glycol correspondant, soit par méthanolyse à froid en milieu alcalin, soit par l'action d'une solution hydroalcoolique de carbonate de soude. Le glycol se fait mais il se déshydrate pour donner naissance à un produit jaune ayant un point de fusion très élevé de structure anthracénique.

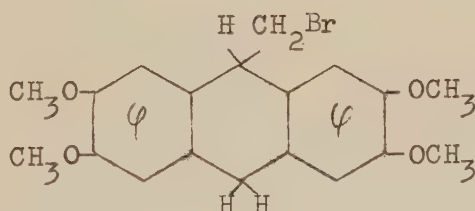
Lors de la préparation des composés bischlorométhylés II et bisbromométhylés XVIII, nous avons obtenu avec de très faibles rendements, 10 % environ, les dérivés suivants :

- le monochlorométhyl -9, tétraméthoxy -2.3.6.7 dihydro -9.10 anthracène,



(I)

et le monobromométhyl -9 tétraméthoxy -2.3.6.7 dihydro -9.10 anthracène.

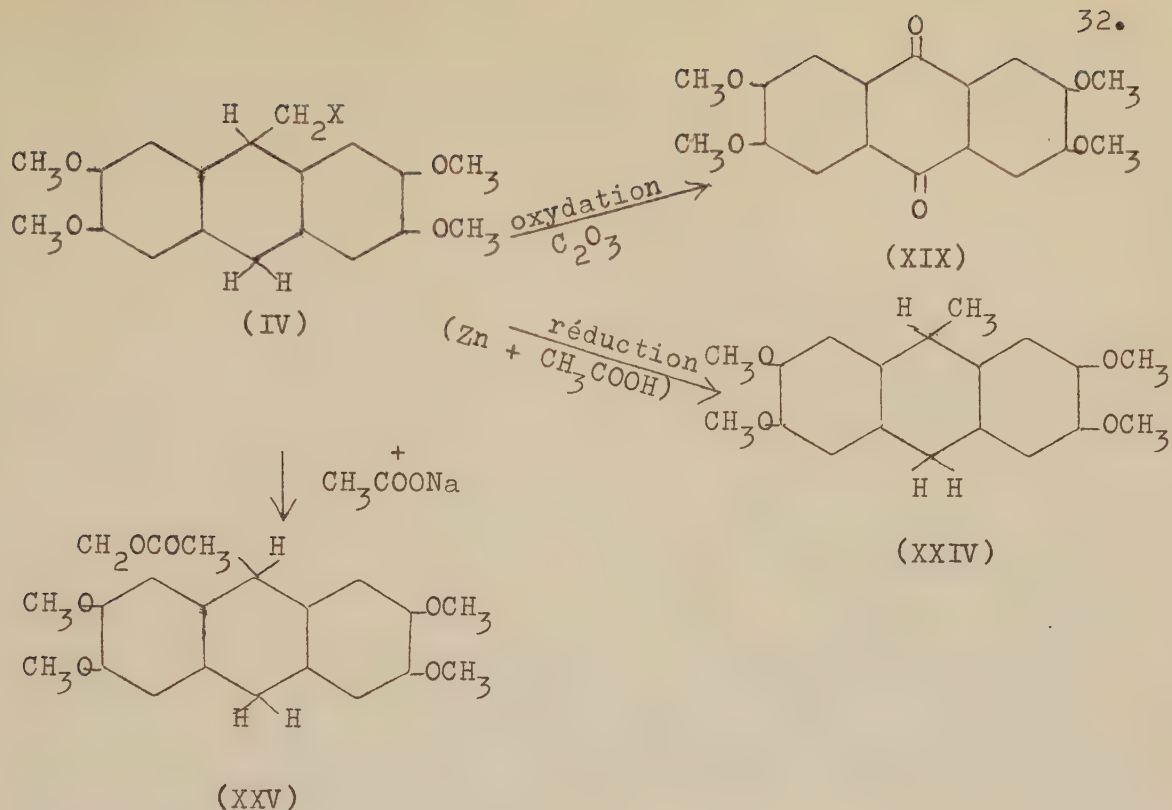


(XXIII)

Nous supposons que l'obtention de ces deux dérivés I et XXIII est due à l'influence de l'acide sulfurique concentré sur un groupement halogénométhyle, il y a formation de formol et d'HCl ; effectivement durant la réaction une forte odeur de formol se dégage du milieu réactionnel.

La structure des composés halogénométhylés précédents est vérifiée par le fait que leur oxydation chromique fournit avec des rendements de l'ordre de 80 % la tétraméthoxy -2.3.6.7 anthraquinone XIX composé déjà connu, P.F. 338-340° (30).

Nous avons pu, d'autre part, effectuer leur réduction en les traitant par le zinc et l'acide acétique, qui nous a conduit au monométhyl -9 tétraméthoxy -2.3.6.7 dihydroanthracène



Par action de l'acétate de soude en milieu diméthylformamide sur le dérivé IV, nous avons obtenu le monoacétate. En partant du monoacétate, nous avons essayé d'obtenir l'alcool correspondant, soit par méthanalyse à froid en milieu alcalin, soit par l'action d'une solution hydroalcoolique de carbonate de soude ; l'alcool se fait mais il se déshydrate pour donner naissance à un produit jaune ayant un point de fusion très élevé, de structure anthracénique.

PARTIE EXPERIMENTALE.

1) Synthèse des dérivés dihalogénométhylés du tétraméthoxy-dihydro-anthracène.

a) Préparation du dichlorométhyl -9.10 tétraméthoxy -2.3.6.7 dihydro anthracène II.

Dans un ballon d'un litre, à 3 tubulures, muni d'un

agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on introduit :

- vératrole: 56 g (0,4 mol.)
- chloracétal diéthylique fraîchement distillé: 61 g (0,4 mol.)
- acide acétique: 100 cm³

Le ballon est refroidi extérieurement par un bain de glace et sel. Sous agitation et à 0°, on verse lentement en 2 heures environ une solution de :

- acide sulfurique concentré 66° Bé: 150 cm³
- acide acétique: 150 cm³

On verse cette solution de manière à maintenir la température à 0°. A la fin de l'addition, on maintient l'agitation 3 heures à 0°. La solution prend une teinte rouge vin. On verse dans un grand excès d'eau glacée. On laisse au repos une nuit. On extrait le produit désiré à l'éther. Durant l'extraction à l'éther, un produit blanc précipite. On l'essore. On lave à l'éther. Les solutions étherées sont lavées à l'eau puis avec une solution de bicarbonate à 7 %, puis enfin à l'eau à neutralité. Après séchage sur sulfate de soude anhydre pendant quelques heures, on filtre et on abandonne à la recristallisation. L'éther s'évapore et un produit cristallise.

Le produit cristallisé est dissous dans 3 volumes d'alcool éthylique absolu au reflux. On ajoute 10 g de noir végétal. On agite 30 minutes au reflux. On essore à chaud. On essore le noir par empâtages à chaud avec de l'alcool. La solution alcoolique limpide est refroidie à température ambiante et laissée au repos 2 jours. Un produit blanc cotonneux cristallise. On l'essore. On lave à l'alcool. On sèche en étuve à 50°. Poids obtenu : 9,7 g. Rendement : 12 %. Ce produit a un point de fusion de 138°-140°.

Ce produit est le chlorométhyl -9 dihydro -9.10 tétraméthoxy -2.3.6.7 anthracène (formule IV avec X = Cl pi).

Analyse : $(C_{19}H_{21}O_4Cl)$ ($M = 348$)

Calculé %	C : 65,4	H : 6,02	Cl : 10,1
Trouvé %	C : 65	H : 5,9	Cl : 9,7

Le produit blanc, qui a précipité pendant l'extraction à l'éther est dissous dans un très grand volume d'alcool éthylique au reflux. On filtre. La solution alcoolique est ramenée à température ambiante et on laisse au repos une nuit. Un beau précipité blanc cristallise en paillettes brillantes. On essore. On lave à l'alcool. On sèche à l'étuve à 60° et purifie par recristallisation dans l'alcool. F. 190° (Rendement 20 %).

Ce produit est le dichlorométhyl -9.10 tétraméthoxy -2.3.6.7 dihydro -9.10 anthracène.

Analyse : $(C_{20}H_{22}O_4Cl_2)$

Calculé %	C : 60,45	H : 5,54	Cl : 17,88
Trouvé %	C : 60,1	H : 5,5	Cl : 17,2
	60,15	5,7	17,9

b) Préparation du dibromométhyl 9.10 tétraméthoxy -2.3.6.7 dihydro -9.10 anthracène (XVIII).

Dans un ballon d'un litre à 3 tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on introduit :

- vératrole : 56 g
- bromoacétal diéthylique fraîchement distillé : 80 g
- acide acétique : 100 cc

Le ballon est refroidi extérieurement par un bain de glace et sel. Sous agitation et à 0° , on verse lentement en une heure environ une solution de :

- acide sulfurique concentré 66° Bé : 150 cm^3
- acide acétique : 150 cm^3

Au cours de cette introduction, la solution prend une teinte rouge violacé . A la fin de l'addition, on poursuit l'agitation 2 heures à 0°. On verse dans un grand excès d'eau glacée. On laisse au repos 2 heures à température ambiante. On extrait à l'éther.

Lors de l'extraction éther, un produit crème précipite, on filtre. Ce produit humide est dissous dans l'alcool au reflux. On effectue un traitement au charbon animal et on abandonne la solution alcoolique au repos. On essore, lave avec le minimum d'alcool glacé et sèche sous vide, à température ambiante. Le produit a été ensuite recristallisé 2 fois dans l'alcool.

Le monobromométhyl -9 tétraméthoxy -2.3.6.7 dihydro -9.10 anthracène cristallise en aiguilles blanches ayant un point de fusion de 110° C.

Analyse : (C₁₉H₂₁O Br)

Calculé %	C : 58,09	H : 5,35	Br : 20,38
Trouvé %	C : 57,3	H : 5,5	Br : 20
	57,5	5,6	

Par oxydation de ce produit nous avons obtenu la tétraméthoxy -2.3.6.7 anthraquinone.

La solution étherée est lavée à l'eau, au bicarbonate de soude à 5 % puis à l'eau à neutralité. Après séchage sur sulfate de soude, on filtre. La solution étherée est abandonnée à la cristallisation par évaporation du solvant. Le produit cristallisé est dissous dans 5 volumes d'alcool éthylique absolu au reflux. On introduit 1 g de noir végétal. On agite 30 minutes au reflux. On essore à chaud. On lave le noir avec de l'alcool éthylique chaud. La solution alcoolique limpide est refroidie 2 jours à 0°. On essore, On lave avec le minimum d'alcool glacé. On sèche en étuve à 80°. Poids obtenu : 29 g. Rendement : 30 %. Le dibromométhyl-tétraméthoxy-dihydroanthracène est un produit blanc cristalli-

sé en aiguilles ayant un point de fusion de 144-145°. Le produit étalon a été obtenu par recristallisation dans l'alcool.

Analyse : ($C_{20}H_{22}O_4Br_2$)

Calculé %	C : 49,36	H : 4,52	Br : 32,92
Trouvé %	C : 49,05	H : 4,7	Br : 32,9
	49,5	4,4	32,2

2) Oxydation des dérivés dihalogénométhylés du tétraméthoxy-dihydro-anthracène ; passage à la tétraméthoxy-anthraquinone. (XIX).

Dans un ballon de 250 cm³ à 2 tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre, on place :

- dérivé dihalogéné du tétraméthoxy-dihydro-anthracène : 5 g
- acide acétique : 50 cm³
- bichromate de soude : 30 g

Sous agitation, ce mélange est porté au reflux progressivement. La réaction d'oxydation est exothermique au démarrage. On poursuit l'agitation et le reflux pendant une heure. La solution prend une teinte verdâtre. On refroidit à 20° C, sous agitation. Le mélange réactionnel est versé dans un grand excès d'eau glacée. On laisse au repos une heure. On essore sur buchner.

Le produit brut d'oxydation est lavé abondamment à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche en étuve à 80° C. Poids obtenu : 3 g. Rendement : 90 %.

La tétraméthoxy-anthraquinone est recristallisée dans l'acide acétique. C'est un produit cristallisé en paillettes jaunes ayant un point de fusion de 338°-340° (30). Nous n'avons pas fait de microanalyses ; ce composé est un corps connu et décrit dans la littérature.

Réduction de ces composés. Préparation du diméthyl

-9.10 tétraméthoxy -2.3.6.7 dihydro -9.10 anthracène (XX).

Dans un ballon à 3 tubulures, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique et d'un thermomètre, on introduit :

- dérivé dichloro ou dibromométhylé

du tétraméthoxy-dihydro-anthracène : 5 g

- acide acétique : 50 cm³

Sous agitation, ce mélange est porté à 80° c. A cette température, on ajoute par fractions en 30 minutes environ :

- zinc en poudre : 5 g

On poursuit l'agitation une heure à 80°. On essore à chaud. On lave le zinc avec de l'acide acétique à chaud. La solution acétique limpide est refroidie à 20°. Cette solution est versée lentement sous bonne agitation dans un grand excès d'eau glacée. Puis on laisse au repos une heure. On obtient un précipité volumineux que l'on essore et lave abondamment à l'eau à neutralité. Le produit brut de la réaction est séché à 60°. Poids obtenu : 5 g. Rendement : 90 %. Le produit est dissous à chaud dans une quantité suffisante d'alcool éthylique. On agite 30 minutes avec du noir végétal. On essore à chaud. On lave le noir avec de l'alcool chaud. La solution alcoolique limpide et incolore est refroidie à 0°. On laisse au repos une nuit. On essore. On lave avec le minimum d'alcool glacé. On sèche en étuve à 60°. Poids obtenu : 2,5 g. Rendement : 80 %.

Le diméthyl -9.10 tétraméthoxy -2.3.6.7 dihydro -9.10 anthracène est un produit solide cristallisé, blanc, ayant un point de fusion de 336-337°.

Par oxydation chromique de ce nouveau composé, on obtient quantitativement la tétraméthoxy-anthraquinone ayant un point de fusion de 338°-339°.

Analyse : ($C_{20}H_{24}O_4$)

Calculé %	C : 73,17	H : 7,31
Trouvé %	C : 73,05	H : 7,25
	72,98	7,34

Réduction des composés I et XXIII. Préparation du 9 monométhyl tétraméthoxy -2.3.6.7. dihydro -9.10. anthracène (XXIV).

Dans un ballon à 3 tubulures, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique (ou électro-magnétique) et d'un thermomètre, on introduit :

- dérivé monochloro ou monobromométhylé
du tétraméthoxy-dihydro-anthracène..... : 4 g
- acide acétique : 40 cm³

Sous agitation, ce mélange est porté à 60°. A cette température, on verse en pluie en 30 minutes environ :

- zinc en poudre..... : 4 g

On poursuit l'agitation 1 heure à 60°. On essore à chaud, lave le zinc avec de l'acide acétique à chaud. La solution acétique limpide est refroidie à 20°. Cette solution est versée lentement sous bonne agitation dans un grand excès d'eau glacée. Puis on laisse au repos une heure. On essore et on lave à l'eau jusqu'à neutralité. Le produit brut de la réaction est séché à 60°.

Après purification par cristallisation dans l'éthanol, on obtient le monométhyl -9 tétraméthoxy -2.3.6.7 dihydro -9.10 anthracène (XXIV), fondant à 150° (Rendement 90 %).

Analyse : ($C_{19}H_{22}O_4$)

Calculé %	C : 72,61	H : 7,06
Trouvé %	C : 72,76	H : 7,01

1) Préparation du diacétate du diméthylol -9.10 tétraméthoxy -2.3.6.7 dihydro -9.10 anthracène (XXI).

Dans un ballon de 100 cm³ à 2 tubulures, muni d'un thermomètre et d'un agitateur mécanique, on introduit :

- diméthyl formamide..... : 20 cm³
- dérivé bis chlorométhylé -9.10 tétraméthoxy -2.3.6.7 dihydro -9.10 anthracène..... : 2 g

On agite à 60° jusqu'à dissolution totale et on ajoute en une seule fois :

- acétate de soude anhydre pulvérisé..... : 5 g

On maintient l'agitation 1 heure à 60°. Puis on refroidit à température ambiante et on précipite dans 10 volumes d'eau ordinaire en agitant. On laisse au repos 1 heure, on essore, on lave à l'eau et on sèche à 60°. On obtient le diacétate brut (Rendement : 2 g soit 90 %).

Le produit brut ainsi obtenu est recristallisé par dissolution dans 3 volumes d'alcool bouillant. F. 195°.

2) Préparation de l'acétate du monométhylol -9 tétraméthoxy -2.3.6.7. dihydro -9.10 anthracène (XXV).

Dans un ballon de 100 cm³ à 2 tubulures, muni d'un thermomètre et d'un agitateur mécanique, on introduit :

- diméthyl formamide..... : 35 cm³
- dérivé mono halogénométhyl -9 tétraméthoxy -2.3.6.7 dihydro -9.10 anthracène..... : 3,5 g

On agite à 60° jusqu'à dissolution totale et on ajoute en une seule fois :

- acétate de soude anhydre pulvérisé..... : 7 g

On maintient l'agitation 1 heure à 60°. Puis on refroidit à température ambiante et précipite dans 10 volumes d'eau ordinaire en agitant. On laisse au repos une heure. On essore et on lave à l'eau. On sèche à 50° et on obtient le monoacétate brut. Poids : 3,5 g. Rendement : 90 %. Par recristallisation

dans l'alcool, on obtient un produit ayant un point de fusion de : 120° .

3) Préparation du tétraméthoxy -2.3.6.7. diméthylène -9.10 anthracène (XXII).

Par action de la potasse sur le diacétate, nous espérons obtenir le dialcool correspondant. Mais durant la réaction, il se produit une déshydratation et c'est le dérivé diméthylénique qui prend naissance.

Dans un ballon de 250 cm^3 à 2 tubulures, muni d'un thermomètre et d'un agitateur mécanique, on introduit :

- diéthylène glycol : 100 cm^3
- diacétate : 2 g
- potasse en pastilles : 2 g

On chauffe 5 heures en agitant à 150° . Ensuite on refroidit et on précipite dans un grand volume d'eau. On essore et on lave à l'eau. Le produit brut ainsi obtenu après séchage à 60° est recristallisé dans 30 volumes d'alcool bouillant, on filtre et on laisse cristalliser à température ambiante. On obtient un produit se présentant sous forme de paillettes brillantes ayant un point de fusion de : 236° - 237° . Le produit dissous dans CCl_4 absorbe le brome.

Analyse : $(\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4)$

Calculé % C : 74,07 H : 6,17

Trouvé % C : 74,20 H : 6,10

4) Action de la potasse hydro-alcoolique sur le diacétate.

Dans un ballon de 100 cm^3 muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit :

- alcool à 96° : 50 cm³
- diacétate : 2 g
- potasse en pastilles : 2 g
- eau : 4 cm³

On porte au reflux 1 heure environ. Au début de la réaction, on observe une dissolution totale. Ensuite un produit jaune cristallise. A la fin de la réaction, on refroidit à température ambiante. On essore et lave à l'eau. On sèche à 80°. Le produit ainsi obtenu n'a pas de point de fusion. Il est identique au polymère méthylénique que nous avons décrit au début de cet exposé. Dans ce cas, nous avons eu une déshydratation.

5) Action de la potasse hydro-alcoolique sur le monoacétate.

Dans un ballon de 250 cm³, muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit :

- alcool à 95° : 50 cm³
- monoacétate : 2 g
- potasse en pastilles : 2 g
- eau : 4 cm³

On porte au reflux 1 heure. Au début on observe une dissolution totale et ensuite au fur et à mesure une cristallisation. On refroidit ensuite à température ambiante. On essore et on lave à l'eau. On sèche à 80°.

Le produit brut ainsi obtenu n'a pas de point de fusion. C'est un polymère, dû à la déshydratation entre plusieurs molécules.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA DECHLORHYDRATATION DU MONOCHLOROMETHYL -9, ET DU BIS CHLOROMETHYL -9.10 TETRAMETHOXY -2.3.6.7. DIHYDRO -9.10 ANTHRACENE.

PARTIE THEORIQUE.

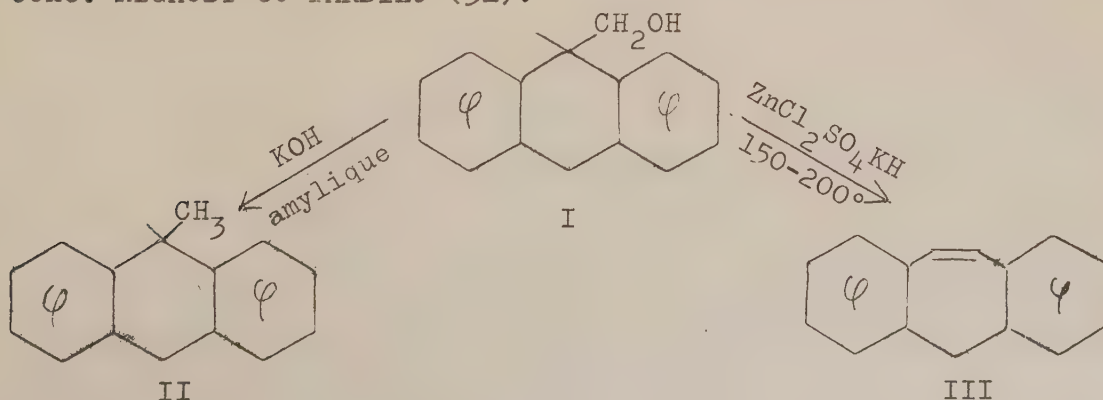
C'est vers la fin du siècle dernier que le problème des extensions de cycles fut abordé pour la première fois par le chimiste allemand MESSER en 1889. Le grand intérêt aussi théorique que pratique de ce sujet explique le nombre important de travaux qui lui sont consacrés.

Les réactions qui permettent d'effectuer une extension de cycle se divisent en 3 groupes principaux.

1) Par déshydratation des méthylols dans lesquels le groupe " CH_2OH " est fixé sur un cycle non aromatique.

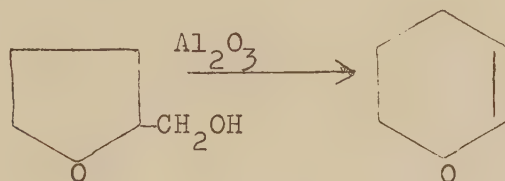
Par exemple :

a) par déshydratation du méthylol -9 dihydro -9.10 anthracène. RIGAUDY et TARDIEU (31).

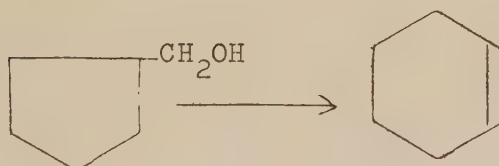


III se forme également en chauffant à reflux la solution de paratoluène sulfonate de I dans l'acide acétique.

b) PAUL (32)



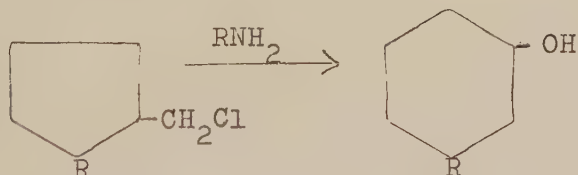
c) LURNER (33)



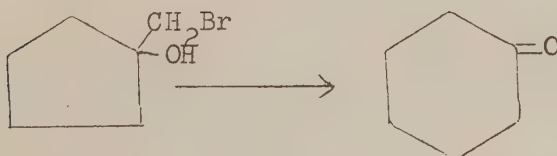
2) Par déshydrohalogénéation des esters halogénés des carbinols précédents.

Par exemple :

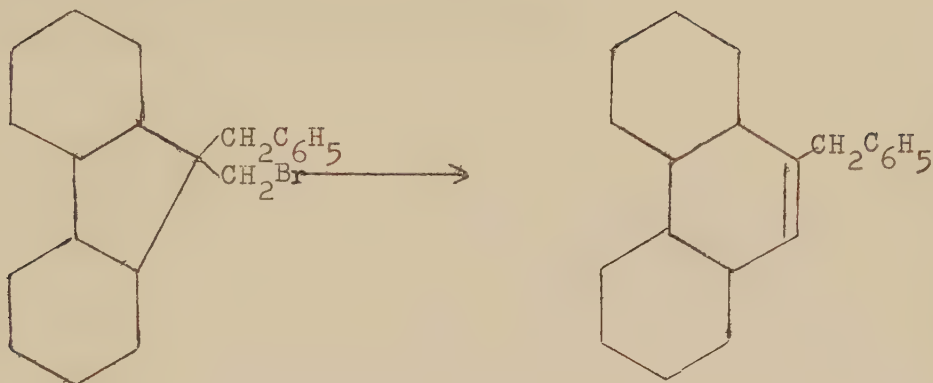
a) LHEBITCHEFF (34)



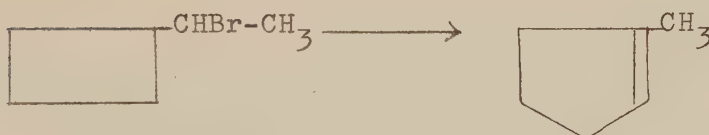
b) LIHOUBAR (35)



c) WITTIG, DAVIS et KOENIG (36)



d) MELIKYAN (37)

3) Par désamination nitreuse des aminométhyl-cycloalcanes.

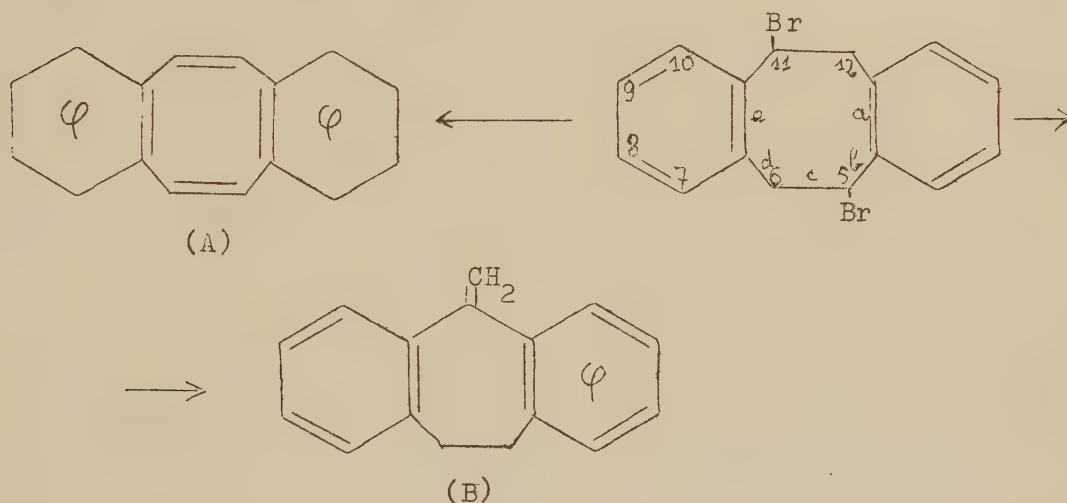
Toutes les réactions d'extension de cycles carbonés connues jusqu'à présent sont des réactions transpositrices, c'est-à-dire comportant deux stades : l'un de rupture, l'autre de fermeture de cycle sur un atome de carbone initialement extracyclique.

La possibilité d'une transposition conduisant à une extension de cycle est certainement dépendante d'une part, des conditions expérimentales, d'autre part de la structure même de la molécule.

La création d'une double liaison peut même dans certains cas s'accompagner d'une rétraction du cycle, c'est ce qui a été observé par ARTHUR, COPE, STUART, FENTON (38), dans la débromhy-

dratation du dibromo -5.11 dibenzo (a, e) cyclooctadiène par chauffage avec certaines bases tertiaires.

Suivant les conditions, on peut avoir :



Le départ de 2 HBr s'observe par chauffage avec des amines telles que : la diméthylamine, la diméthylaniline, la lutidine -2.6, la triméthylamine, la quinoléine, l' α -picoline.

Le produit normal (A) s'obtient avec les meilleurs rendements (70 %) en chauffant à l'ébullition pendant 7 jours le dérivé dibromé avec de l' α -picoline. Avec la quinoléine les résultats sont identiques. Au contraire, avec les amines ayant un point d'ébullition peu élevé, la transposition est favorisée et les auteurs ont obtenu surtout le composé (B).

En ce qui concerne l'action des bases azotées sur nos produits, nous avons observé les faits suivants :

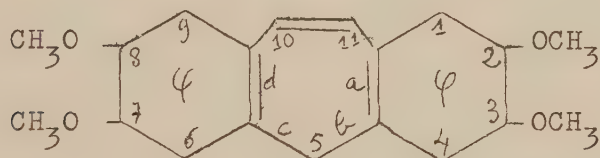
En faisant réagir la pyridine sur le dérivé bischlorométhylé, nous n'avons pas eu de réaction. Par contre, avec la γ -picoline, la collidine et la quinoléine, dans chaque cas nous avons obtenu une déchlorhydratation.

Nous avons isolé deux produits, l'un ayant un point de fusion de 326° C et l'autre 355°. Ces deux composés sont des

polymères, insolubles dans les solvants organiques usuels. L'analyse montre que ces deux composés ont exactement le même pourcentage en carbone et hydrogène ; ce sont certainement des isomères polymérisés.

L'action de la potasse en milieu alcoolique sur les dérivés mono et bischlorométhylés, qui normalement devraient conduire aux mono et bis méthylène tétraméthoxy-dihydro-anthracène, s'accompagne elle aussi d'une polymérisation et fournit un produit à point de fusion très élevé.

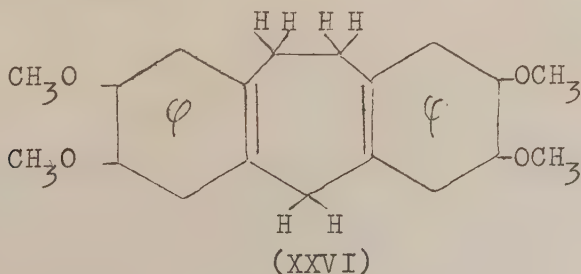
En déchlorhydratant le dérivé monochlorométhylé du tétraméthoxy dihydro anthracène par chauffage dans la quinoléine, nous avons pu réaliser l'extension du cycle et nous avons isolé le tétraméthoxy -2.3.7.8 dibenzo (a.d.) cycloheptatriène, F : 199-200° (VII).



(VII)

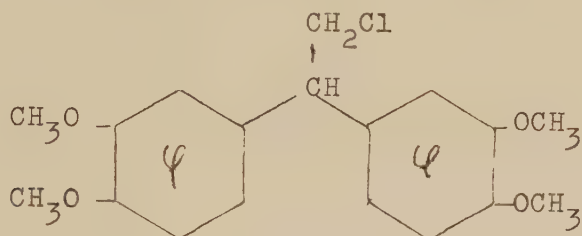
La structure de ce composé est démontrée par les faits suivants :

1°) Hydrogéné par le nickel de Raney en milieu alcoolique à 15°, il donne un composé F. 148°, dont l'analyse correspond bien à la constitution d'un tétraméthoxy-dibenzo-cycloheptadiène (XXVI):



2°) Nous avons pu réaliser la synthèse de ce même composé par une autre voie qui ne laisse aucun doute sur sa structure.

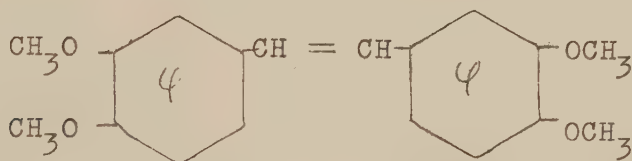
Notre matière première a été le dérivé α -monochlorométhylé du tétraméthoxy -3.4.3'.4' diphényl méthane (XII).



P.F. : 70-72°

(XII)

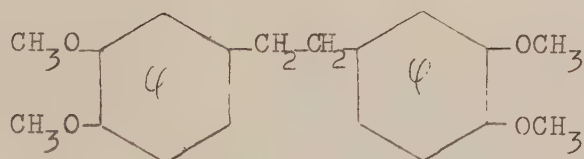
Par déchlorhydratation et transposition, on passe, comme nous l'avons vu au tétraméthoxy -3.4.3'.4' stilbène :



P.F.: 99-100°

(XVII)

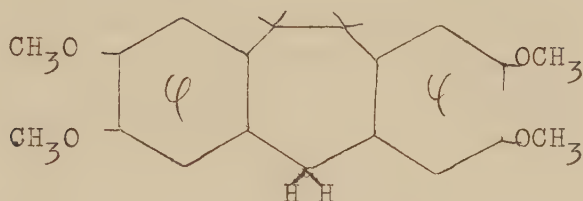
Par hydrogénation à 15° avec le nickel de Raney en milieu alcoolique on obtient le tétraméthoxy -3.4.3'.4' diphényl éthane.



(XXVII)

Enfin, par condensation de ce dernier avec le formol en milieu sulfurique à 70 % on obtient le tétraméthoxy -2.3.7.8

dibenzo (a.d.) cycloheptadiène F. 148°.



(XXVI)

Nous avons fait les spectres ultra-violets et infra-rouges sur les deux produits ayant le même point de fusion de 148, ils sont identiques.

A froid, en milieu méthanolique, le tétraméthoxy-dibenzo cycloheptatriène absorbe rapidement le brome pour donner le produit bromé ayant un point de fusion de : 120°.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Action de la potasse alcoolique sur le bis chlorométhyl et le bis bromométhyl tétraméthoxy -2.3.6.7 dihydro -9.10 anthracène.

Dans un ballon à 3 tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre, on introduit:

- dérivé dihalogénométhylé du tétraméthoxy-dihydro-anthracène 5 g
- alcool éthylique 50 cm³
- potasse pure en pastilles 5 g
- eau distillée 5 cm³

Ce mélange est porté au reflux sous agitation. La solution incolore au départ devient jaune, et le produit de déshydrohalogénéation cristallise. On maintient le reflux pendant 3 heures. Ensuite, on refroidit à 20° C, on essore, et le produit

brut est lavé à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche en étuve à 80° C. Poids obtenu : 3 g. Rendement : 90 %. Nous n'avons pas obtenu le produit de la réaction normale, mais un polymère anthracénique ayant un point de fusion très élevé : 460°. Par oxydation de ce polymère, nous avons obtenu la tétraméthoxy-anthraquinone ayant un point de fusion de 338°- 340°.

Analyse : $(C_{20}H_{20}O_4)_n$

Calculé % C : 74,06 H : 6,17

Trouvé % C : 73,97 H : 6,2

Action de la pyridine : sur le dérivé bischlorométhylé au reflux et sous barbotage d'azote, nous n'avons pas eu de réaction, nous avons obtenu le produit de départ.

Action de la γ -picoline : dans un ballon de 50 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant et d'un tube plongeant, on introduit:

- dérivé dichlorométhylé du tétraméthoxy-dihydroanthracène 1 g
- γ -picoline séchée sur potasse fraîchement distillée 25 cm³

Ce mélange est porté au reflux sous légère pression d'azote. Au cours du reflux, on observe la précipitation du chlorhydrate de γ -picoline. La durée totale du reflux est de 8 heures. A la fin du reflux, on refroidit la solution à température ambiante. Puis on verse la solution dans 500 cc d'eau glacée en agitant énergiquement, on acidifie au pH = 3 (bleu au rouge congo) par HCl dilué au 1/2. On laisse au repos une heure à température ambiante et essore, lave le précipité à l'eau jusqu'à neutralité. Le produit brut de la réaction est séché en étuve à 60°. Poids obtenu : 800 mg. Le rendement est quantitatif. Le produit brut a un point de fusion de 350°.

Purification : le produit est dissous à chaud dans le chloroforme, on ajoute du noir végétal : 100 mg. On agite 30 minutes et essore à chaud, on rince les noirs avec un peu de chloroforme. A la solution limpide, on ajoute un volume égal de benzène.

Il se produit une abondante cristallisation. On laisse au repos une heure et essore. Le produit recristallisé est séché en étuve à 80°. Il fond vers 360° et donne à l'analyse un résultat correct.

Analyse : $(C_{20}H_{20}O_4)_n$

Calculé % C : 74,06 H : 6,17

Trouvé % C : 74,1 H : 6,25

Il y a bien eu déchlorhydratation, mais le produit est un polymère qui ne donne pas les réactions d'addition attendues avec le composé monomère.

Action de la triméthyl -2.4.6 pyridine (collidine).

Dans un ballon de 50 cc à 3 tubulures, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un tube plongeant, on introduit :

- dérivé bischlorométhylé II..... 1 g
- collidine séchée sur potasse redistillée..... 25 cm³

Ce mélange est porté au reflux sous barbotage d'azote.

Au cours du reflux, on observe la cristallisation du chlorhydrate de collidine. La durée totale du reflux est de 8 heures. Ensuite, on refroidit la solution à température ambiante. Puis on verse la solution dans 500 cc d'eau glacée en agitant. On acidifie à pH = 3 (bleu au rouge congo) avec de l'acide HCl dilué au ½.

On laisse au repos une heure et on essore, lave à l'eau à neutralité. Le produit brut de la réaction est séché en étuve à 80°. Poids obtenu : 800 mg. Le rendement est quantitatif. Le produit brut a un point de fusion de 325-328° C.

Purification : le produit est dissous à chaud dans 30 cc de chloroforme, on agite 15 minutes avec du noir végétal, filtre à chaud, rince les noirs avec très peu de chloroforme chaud, et à la solution on ajoute un volume égal de benzène pur. Il se produit une abondante cristallisation. On laisse au repos une nuit à température ambiante. On essore et sèche à poids constant en étuve à 80°. On obtient 560 mg de produit cristallisé jaune ayant un point de fusion de 330° avec un rendement de cristallisation de 70 %. C'est un polymère anthracénique.

Analyse : $(C_{20}H_{20}O_4)_n$

Calculé % C : 74,06 H : 6,17

Trouvé % C : 73,97 H : 6,3

Action de la quinoléine : au reflux et sous azote après une heure de réaction, le dérivé bischlorométhylé donne le même produit jaune polymérisé ayant un point de fusion de 330° avec un rendement de 40 %.

Action de la pyridine, de la γ -picoline et de la collidine sur le dérivé 9-monochlorométhylé du tétraméthoxy -2.3.6.7 dihydro -9.10 anthracène.

Nous avons porté au reflux sous légère pression d'azote et en agitant le mélange. Il n'y a pas eu de réaction, avec les trois bases aminées nous avons toujours obtenu le produit de départ. Nous avons augmenté la durée de la réaction de 1 h à 24 h de reflux ; nos efforts ont été vains, il n'y a pas eu de déchlorhydratation.

Action de la quinoléine. Obtention du tétraméthoxy -2.3.7.8 dibenzo (a-d) cycloheptatriène (VII).

Dans un ballon de 50 cm³ à 3 tubulures, muni d'un réfri-

gérant ascendant et d'un tube d'arrivée d'azote, on introduit :

- dérivé monochlorométhylé..... 1 g
- et quinoléine pure redistillée incolore..... 25 cc

Ce mélange est porté au reflux sous barbotage d'azote.

La durée totale du reflux est d'une heure. A la fin de la réaction, on refroidit la solution à température ambiante, 15 à 20°, puis on verse la solution dans 500 cc d'eau glacée et en agitant énergiquement on ajoute de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à pH = 3 (bleu au rouge congo).

On laisse au repos 1 heure et essore.

Le précipité est lavé à l'eau abondamment jusqu'à neutralité. Le produit brut de la réaction est séché à 20°-25°. Le rendement est de 95 %. Le produit brut a un point de fusion de 186°. Poids obtenu : 800 mg.

Purification : le produit brut est dissous à chaud au reflux dans :

- alcool éthylique absolu : 20 cm³

On filtre à chaud, la solution est refroidie à température ambiante pendant plusieurs jours. On essore sur buchner, lave avec très peu d'alcool et sèche en étuve à 60°. On obtient un produit cristallisé légèrement jaune ayant un point de fusion de 190°, avec un rendement de purification de 70 %. Ce produit est recristallisé trois fois dans l'alcool. Nous avons obtenu un produit cristallisé en aiguilles blanches ayant un point de fusion de 199-200°.

En solution alcoolique, on observe une fluorescence bleue.

Ce produit est susceptible d'être le tétraméthoxy-dibenzocycloheptatriène.

Analyse : (C₁₉H₂₀O₄)

Calculé %	C : 73,09	H : 6,41
Trouvé %	C : 72,6	H : 6,6
	72,7	6,5

Hydrogénation. Passage au tétraméthoxy -2.3.7.8 dibenzo-
(a-d) cycloheptadiène (XXVI) : dans une ampoule à hydrogénation,
 on introduit :

- le tétraméthoxy dibenzo cycloheptatriène.....1 g
- alcool absolu20 cc

On chauffe à 40° jusqu'à dissolution totale et rapide-
ment on ajoute :

- nickel de Raney activé humide : 1 g environ

On purge l'appareil trois fois à l'hydrogène et on ef-
 fectue l'hydrogénation à température ambiante. L'hydrogène est
 très rapidement absorbé. Quantité absorbée : 120 cc (thé rie :
 73 cc).

A la fin de la réaction, on filtre à température ambian-
 te. On laisse au repos. Un produit blanc cristallise, ayant un
 point de fusion de 146°. Poids obtenu : 1 g environ, le rende-
 ment en produit brut est quantitatif.

Ce produit est recristallisé deux fois dans l'alcool
 éthylique, on obtient un produit cristallisé en paillettes
 blanches ayant un point de fusion de 148°.

Analyse : (C₁₉H₂₂O₄)

Calculé %	C : 72,61	H : 7,00
Trouvé %	C : 72,20	H : 7,19

Bromuration : dans un ballon de 50 cc à 3 tubulures,
 muni d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique et d'une ampou-
 le à brome, on introduit :

- le tétraméthoxy dibenzo cycloheptatriène.....1 g
- méthanol20 cc

A 15°, en agitant, il y a dissolution totale, ensuite
 on ajoute goutte à goutte :

- brome : 600 mg.

Le brome est très rapidement absorbé ; le dérivé di-

bromé obtenu cristallise ; on vérifie la fin de la bromuration au papier amidoduré. On précipite dans 500 cc d'eau, essore et lave à l'eau.

Le produit est séché sous vide à température ambiante, on le dissout à chaud dans l'alcool éthylique, on effectue un passage au noir. La solution est refroidie à -5° pendant plusieurs jours. On essore, rince à l'alcool glacé et sèche sous vide. Le produit recristallisé a un point de fusion de : 120° .

Analyse : ($C_{19}H_{18}O_4Br_2$)

Calculé % Br : 34,04

Trouvé % Br : 34,5

Synthèse du tétraméthoxy -2.3.6.7. dibenzo (a-d)
cyclo-heptadiène (XXVI) à partir du tétraméthoxy -3.4.3'.4'.
stilbène (XVII)

a) Tétraméthoxy -3.4.3'.4' diphényl éthane (XXVII)

Dans un appareil à hydrogénation en verre, on introduit :

- tétraméthoxy diphényl stilbène : 3 g
- dans l'alcool absolu : 45 cc

On dissout à chaud à 40° . Rapidement, on introduit :

- nickel de Raney activé humide : 1 g environ

et on effectue l'hydrogénation à température ambiante.
L'hydrogène est très rapidement absorbé.

Quantité pratiquement absorbée : 360 cc (Théorie : 224 cc).

A la fin de l'hydrogénation, on filtre, on élimine l'alcool par distillation sous vide. Poids obtenu : 3 g environ. Rendement quantitatif. Le produit brut a un point de fusion de 70°. On recristallise ce produit dans l'alcool. Nous avons obtenu un produit cristallisé en aiguilles blanches ayant un point de fusion de 75°.

Analyse : ($C_{18}H_{22}O_4$)

Calculé %	C : 71,52	H : 7,48
Trouvé %	C : 71,4	H : 7,3
	71,6	7,5

b) Condensation avec le méthanal.

Dans un ballon de 100 cc à 3 tubulures, muni d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à brome, on introduit :

- tétraméthoxy -3.4.3'.4' diphenyl éthane.....2 g
- dans acide sulfurique à 70 %30 cc
- A froid à 0° +5° on ajoute goutte à goutte :
- aldéhyde formique en solution à 30 %10 cc

Il se produit une coloration rouge violacée. On maintient ½ heure l'agitation, ensuite on précipite la solution réactionnelle dans un litre d'eau glacée. On laisse au repos une heure et essore. Le produit brut essoré est lavé à l'eau à neutralité. On sèche sous vide à température ambiante. On obtient un produit blanc ayant un point de fusion de 135°. On recristallise plusieurs fois dans l'alcool éthylique, nous avons obtenu un produit recristallisé blanc ayant un point de fusion de 148°.

Analyse : ($C_{19}H_{22}O_4$)

Calculé %	C : 72,6	H : 7,0
Trouvé %	C : 72,4	H : 6,91

CONCLUSION

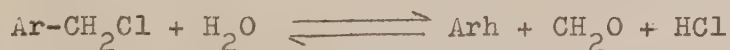
Au cours de ce travail, nous avons pu mettre en évidence les faits principaux suivants :

La condensation du chloroacétal et du bromoacétal sur le vératrole s'effectue bien sous l'action de l'acide sulfurique en milieu acétique et conduit, suivant les conditions soit aux gem-bis α - α (diméthoxy -3.4. phényl) β halogéno éthanes (en utilisant un excès de vératrole) soit aux bis halogéno-méthyl-9.10. dihydro tétraméthoxy -2.3.6.7. anthracènes (avec des quantités équimoléculaires des deux réactifs).

Dans ce dernier cas, on observe une réaction secondaire inattendue :

l'enlèvement d'un groupe CH_2X qui aboutit à la formation d'une faible proportion de mono-halogéno-méthyl-9-dihydro -9.10. tétraméthoxy -2.3.6.7. anthracène.

Cette réaction d'hydrolyse est la réaction inverse de la chlorométhylation.



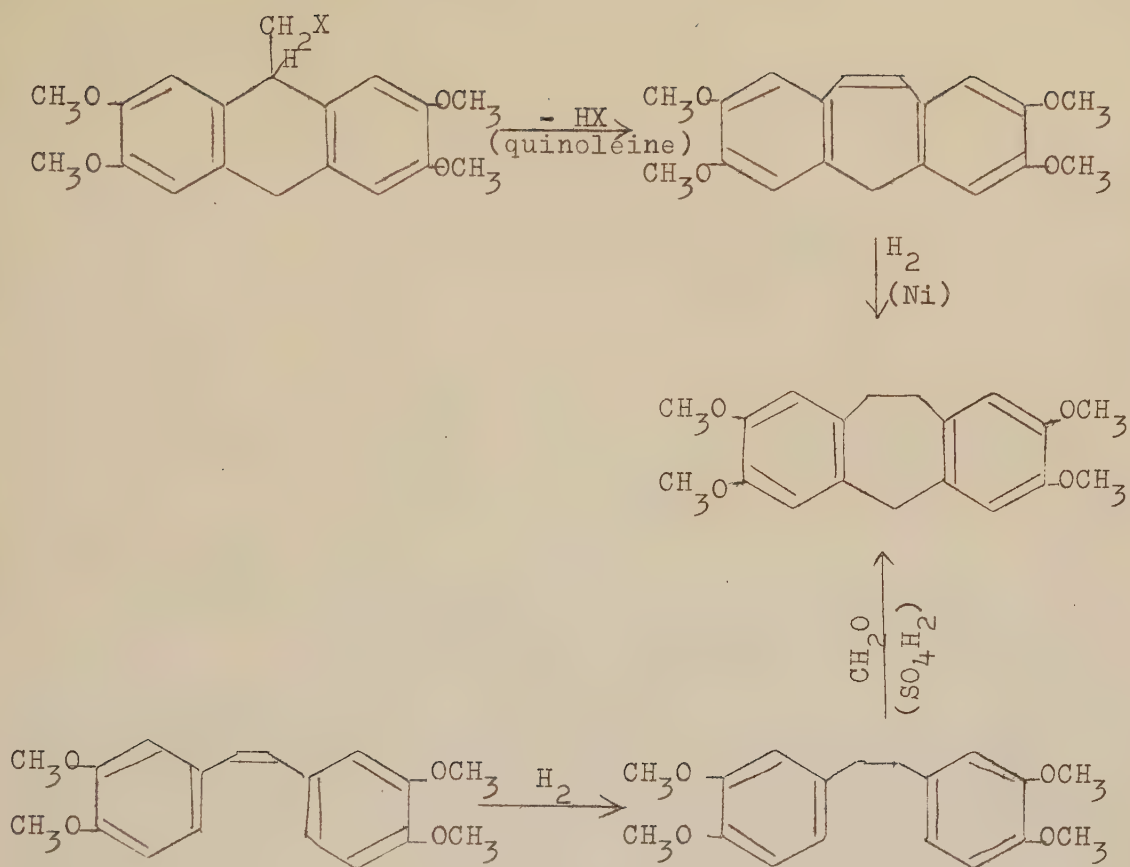
Le tétraméthoxy -3.4.3'.4'. diphényl méthane et ses dérivés α -halogéno-méthylés ne se prêtent en aucune façon à des réactions de cyclisation susceptibles de conduire aux dérivés dihydroanthracéniques, par condensation avec les aldéhydes ou leurs acétals.

Au cours de l'étude des propriétés des dérivés mono et bis halogéno-méthylés en méso du dihydro -9.10. tétraméthoxy -2.3.6.7. anthracène, nous avons préparé un certain nombre de produits nouveaux et observé une facile polymérisation des dérivés éthyléniques résultant de la déshydrohalogénéation.

C'est ainsi que l'action de la potasse alcoolique sur ces dérivés halogénés conduit à des polymères insolubles des dérivés mono ou diméthyléniques attendus. Il en est de même lorsqu'on chauffe les dérivés bishalogénométhylés avec les bases pyridiques.

Le bis méthylène -9.10. tétraméthoxy -2.3.6.7. anthracène a pu être obtenu par déshydratation spontanée du diacétate du bis méthylol correspondant.

D'autre part, la déchlorhydratation du monochlorométhyl -9 dihydro tétraméthoxy anthracène par chauffage sur quinoléine fournit un exemple nouveau d'extension de cycle ; on obtient, en effet, le tétraméthoxy 2.3.7.8. dibenzo (a-d) cycloheptatriène qui par hydrogénation ménagée nous a donné le tétraméthoxy -2.3.7.8. dibenzo (a-d) cycloheptadiène que nous avons pu reproduire synthétiquement à partir du tétraméthoxy -3.4.3'.4'. stilbène.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) SOMMELET, C.R. 157, p. 1443 (1913).
- (2) BLANC, Bull.Soc.Chim. , 15, p. 107 (1914).
- (3) R. QUELET, C.R. 195, p. 157 (1933)
C.R. 202, p. 956 (1936).
- (4) DREYFUSS
- (5) ROBINSON CARRE, J. Chem.Soc., 107, p. 273 (1915).
J. Chem.Soc., 107, p. 270 (1915).
- (6) MULLER, Ber. 75, p. 692-693 (1942).
- (7) CARRE, Bull.Soc.Chim., (5) 2, p. 291 (1935).
- (8) FENTON et STUART , J.Am.Chem.Soc., 72, (4) p. 1529 (1950).
- (9) SABATIER et MURAT, Ann. de Chimie (4), p. 253 (1915).
- (10) IPATHIEFF, Ber. 40, p. 1289 (1907).
- (11) STAEDDEL, Ann. de Chimie, 194, p. 307 (1878).
- (12) ZINCHE et THOERMER, Ber. 10, p. 1473 (1877).
- (13) TCHITCHIBABINE, Ber. 44, p. 442 (1911).
- (14) GRAEBE, Ber. 7, p. 1624 (1874).
- (15) KLAGES et ALLENDORF, Ber. 31, p. 999 (1898).
- (16) ANTONIO ARCOLES et GIACOMO LA MARCA (Univers. Palermo Sicily)
Ricerca Scientifica, 24, 825 , 6 (1954)
Chemical Abstracts 49, n° 13/7/55, p. 8887 g.
- (17) ANGLADE et R. QUELET, Bull. Soc.Chim., 12, p. 771 (1945)
- (18) MOUREU, Bull.Soc.Chim. , (3) , 17, p. 114 (1897).
(3) , 15, p. 649 (1897).
- (19) MOUREU, C.R. 122, p. 477 (1897).
GASPARI, Gazietta Italiana, 26, II, 230.
R.A.L. (5), 5, I, 396.

- (20) Bull.Soc.Chim. 12, p. 771 (1945).
- (21) R. QUELET et CALCAGNI, C.R. (1946), 222, p. 88.
- (22) HENRY, Bull. Soc.Chim., (2), 44 , p. 459 (1885).
- (23) WISLICENUS, Ann. de Chimie, (2), 44, p. 459 (1885)
- (24) FREUNDLER, Bull.Soc.Chim. (4), 1 p. 70 (1907).
FREUNDLER et LEDRU, C.R., p. 794 (1905).
FREUNDLER et LEDRU, Bull.Soc.Chim. (4), 1, p. 75 (1907).
- (25) PERKIN et WEIZMAN, J. Chim.Soc., 89, p. 1661 (1906).
- (26) C.A. p. 8833 (1940).
H. RICHTENHAIN et C.V. HOFE, Ber, 72, p. 1890 (1939).
J.H. WOOD, J.Am.Chem.Soc., 63, p. 1334 (1941).
- (27) CARRE et LIBERMAN, C.R. 199, p. 791 (1934).
- (28) FAVRE, Bull.Soc.Chim., 11 (3), p. 1096 (1894).
- (29) R. QUELET et MALALEL, Bull.Soc.Chim. p. 435, Avril 1954.
- (30) JAMES FREEMAN et AMSTUTZ, J.Am.Chem.Soc., 72 (4), p. 1529
(1950).
- (31) J. RIGAUDY et P. TARDIEU, C.R., 240 , p. 1347 (1955).
- (32) PAUL, Bull.Soc.Chim., C. 53, p. 1489 (1933).
- (33) LURNER, J.Chem.Soc., p. 789 (1953).
- (34) LHEBITCHEFF, C.R. 221, p. 560 (1945).
- (35) LIHOUBAR, C.R. 212, p. 195 (1941).
- (36) WITTIG, DAVIS et KOENIG, Ber. 84, p. 631 (1951)
- (37) MELIKYAN, J. Genève Chem., 17, p. 981 (1947).
- (38) ARTHUR, COPE, STUART, FENTON, J.Am.Chem.Soc., 73, p. 1673,
(1951).
- (39) Ber. dtsh.chim.ges. 1874, 7, p. 1409.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**"Etude des dispositifs de mesures de P_H et de potentiels
aux températures de 30° C à 90° C"**

Vu et approuvé :

Paris, le 28 Janvier 1959

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERES

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH

